

## 378. Walther Löb: Elektrosynthese gemischter Azokörper.

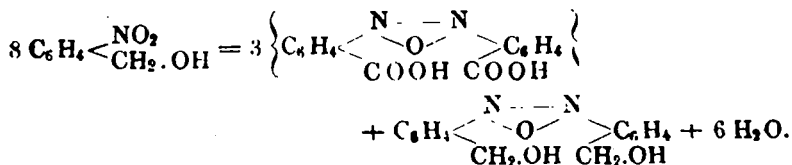
[Vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 5. August.)

Die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper zu den entsprechenden Azoverbindungen ist bisher nur selten Gegenstand von Untersuchungen geworden. Einige Arbeiten von Kendall<sup>2)</sup> Elbs<sup>3)</sup> und Häussermann<sup>4)</sup> beschäftigen sich mit der Bildung von Azobenzol in alkalischer Lösung. Ferner machte ich vor längerer Zeit<sup>5)</sup> Mittheilung über die Darstellung von *m*- und *p*-Azobenzoëssäure aus den entsprechenden Nitrokörpern, stiess aber bereits bei der *o*-Säure, sowie bei den Nitrophenolen auf Schwierigkeiten, da es bei den letztgenannten Körpern nicht gelang, die Azophase während der Reduction festzuhalten.

Sodann hatten Kauffmann und Hof<sup>6)</sup> bei der elektrolytischen Reduction des *m*-Nitrobenzaldehydes den *m*-Azobenzylalkohol in geringer Menge neben der *m*-Azobenzoëssäure, dem Hauptproduct, erhalten. Eine zufällige Wiederholung dieses Versuches gab die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung.

Der *m*-Nitrobenzaldehyd liefert bei der Behandlung mit Alkalien ein Molekül *m*-Nitrobenzylalkohol und ein Molekül *m*-Nitrobenzoëssäure. Es mussten demnach bei glatter elektrolytischer Reduction in gleichen Theilen *m*-Azobenzylalkohol und *m*-Azobenzoëssäure sich bilden. Die Ausbeute an ersterem ist aber immer verschwindend klein, die an Säure sehr gross, ein Verhalten, welches Kauffmann und Hof aus der Unbeständigkeit des *m*-Nitrobenzylalkoholes in Alkalien zu erklären suchen. Der Alkohol zerfällt nämlich beim Kochen mit Alkalien nach der Gleichung:



Nach diesem Vorgang bilden sich auf 1 Molekül Azoxybenzylalkohol stets 3 Moleküle Azoxybenzoëssäure, die bei der elektrolyti-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Wiedergabe meiner Untersuchungen über die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper wird in der nächsten Zeit an anderer Stelle erfolgen.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 21181.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 43, 39.

<sup>4)</sup> Chemiker-Zeitung 17, 129, 209.

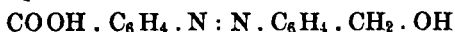
<sup>5)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie 1895/96, 532.

<sup>6)</sup> Chemiker-Zeitung 20.

schen Reduction entsprechende Mengen Azobenzylalkohol und Azobenzoësäure liefern; ausserdem geht die durch Spaltung des Aldehydes direct gewonnene *m*-Nitrobenzoësäure glatt in Azobenzoësäure über, sodass das Mengenverhältniss der bei der Elektrolyse auftretenden Endproducte seine einfache und ausreichende Erklärung findet.

Die Verfasser haben genaue Versuchsbedingungen nicht angegeben. Bei der Wiederholung des Versuches fiel mir bei dem Lösungsprocess auf, dass der in Alkalien schwer lösliche Azoxybenzylalkohol bei vorsichtigem Arbeiten sich nicht bildet und ebenso wenig bei der Elektrolyse intermediär aufzutreten scheint. Nichtsdestoweniger war das Resultat insofern das gleiche, als die Ausbeute an *m*-Azobenzylalkohol eine äusserst geringe war.

Bei der Untersuchung der gebildeten Azosäure konnte ich aber bald constatiren, dass dieselbe nur zum kleinsten Theile aus *m*-Azobenzoësäure bestand, zum grössten Theile hingegen aus einem gemischten Azokörper, dem die Formel:



zukommt.

Aus dieser Beobachtung ergibt sich die Idee der folgenden Arbeit von selbst.

Dieselbe besteht in der gemeinsamen Reduction der Componenten der gemischten Azokörper in Form ihrer Nitroverbindungen, welche in geeigneter, alkalischer Lösung in äquimolekularen Mengenverhältnissen der kathodischen Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt werden. Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme und liessen bald über die Anwendungsfähigkeit des Verfahrens ein ungefähres Bild gewinnen.

Da bei der Wahl richtiger Reductionsbedingungen die Stellung von Substituenten sich als belanglos erwies, wurde es möglich, beliebig substituirte Azokörper zu gewinnen, während man bekanntlich nach dem Griess'schen Verfahren nur zu para- oder ortho-substituirten Azokörpern mit Amido- oder Hydroxyl-Gruppen gelangen kann.

Als Mangel der elektrolytischen Methode will ich aber gleich hervorheben, dass es mir überhaupt nicht gelungen ist, Nitrophenole elektrolytisch zu Azophenolen zu reduciren, sodass die aus der erwähnten Körperklasse sich ableitenden Oxyazokörper vorläufig elektrolytisch nicht darstellbar sind.

Die weiter unten angeführten Resultate lassen erkennen, wie weit das Verfahren bis jetzt durchgearbeitet ist; die einzelnen Versuchsbedingungen wechseln von Fall zu Fall.

Dass dieses directe Reductionsverfahren auf elektrolytischem Wege sich einfach und glatt zu gestalten vermag, während es bei rein chemischen Processen recht schwierig oder überhaupt nicht ausführbar ist, geht aus den bei den elektrolytischen Versuchen maass-

gebenden Gesichtspunkten hervor, welche ich in einer kleinen Arbeit in der Chemikerzeitung<sup>1)</sup> vor kurzer Zeit zusammengestellt habe. Ich greife hier nur das für die vorliegende Frage Bedeutsame heraus, Zunächst gestattet das Arbeiten mit dem elektrischen Strome eine Reaction zu localisiren. Diese Eigenthümlichkeit, welche bei keiner Form des rein chemischen Operirens wiederkehrt, ermöglicht eine ganz genaue Controlle des Reactionsraumes. Da ausserdem durch die Intensität des Stromes die Concentration der reagirenden Agentien numerisch geregelt und leicht constant zu erhalten ist, so ist man bei elektrolytischen Arbeiten in der Lage, innerhalb eines bestimmten kleinen Raumes unter unveränderlichen Bedingungen nach und nach die ganze Reaction sich abspielen zu lassen.

Bei den äquimolekularen Lösungsverhältnissen, welche bei der Elektrosynthese der gemischten Azokörper erforderlich sind und von deren Constanz auch bei weiter vorschreitender Reaction die gute Ausbeute des Endproductes abhängt, ist es mithin von Bedeutung im Concentrationsraum selbst, die Gleichheit der Bedingungen stets zu erhalten.

Diese Anforderung ist bei der vorliegenden Aufgabe nun leicht erfüllbar, weil bei Wahl der richtigen Stromverhältnisse, des zweckmässigen Elektrodenmaterials u. s. w. auch bei Anreicherung der Lösung an Alkali die Reduction nicht weiter, als bis zum Azokörper geht. Durch den Zusammenschluss zweier Componenten der Nitroverbindungen zum gemischten Azokörper findet nun eine Störung des äquimolekularen Gleichgewichtes überhaupt nicht statt.

In kleinem Maassstabe genügt die Diffusion in der Lösung selbst, um nach und nach die ganze Menge der gelösten Nitrokörper an die Elektrode zur Reaction zu führen. Bei den Versuchen im grösseren Maassstabe construirt man zweckmässig die Elektroden gleichzeitig als Rührer, was keine Schwierigkeiten bietet.

Von grosser Bedeutung für das Gelingen der Reaction ist das Material der Elektrode.

Bei Verwendung von Blei geht auch in alkalischer Lösung die Reduction leicht weiter bis zum Hydrazokörper, dessen Bildung an der Entfärbung der Reactionsflüssigkeit zu erkennen ist; es ist demnach nicht rathsam, zur Reduction bis zur Azophase Blei, welches gleichzeitig durch Löslichkeit in Alkalien und Neigung zur Schwamm-bildung an der Kathode stört, zu wählen. Platin hingegen und Quecksilber leisten vortreffliche Dienste.

Sämmtliche Reductionen wurden theils in alkoholischer, theils in wässriger Lösung unter Zusatz von freiem Alkali in wechselnden Mengen ausgeführt, wobei Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd in

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 22, 355.

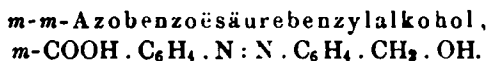
der Wirkung nahe gleich sich zeigten. Die Wahl des einen oder anderen Alkalies wurde nach Maassgabe der Löslichkeitsverhältnisse der betreffenden Nitrokörper bestimmt.

Als erste experimentelle Aufgabe galt es nun, die Bedingungen zur Erzeugung des Azokörpers für eine Reihe einzelner Nitrokörper festzustellen, bevor die Darstellung der gemischten Azokörper versucht wurde.

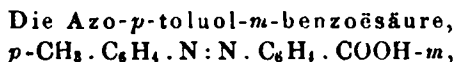
Für die Nitrobenzoësäuren war diese Untersuchung ebenso wie für das Nitrobenzol durchgeführt. Es schloss sich hieran an die Reduction der Nitrotoluole, der Nitraneline, der Nitrotoluidine und von Sulfosäuren aromatischer Nitrokörper.

Die hierbei erhaltenen Verbindungen sind zum grössten Theile bereits bekannt.

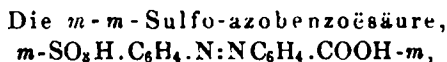
Bei der Darstellung der gemischten Azokörper lieferte zunächst der *m*-Nitrobenzaldehyd den



Gelbe Blättchen aus absolutem Alkohol. Schmp. 182—183°; leicht löslich in Aether, unlöslich in Petroläther und Wasser.



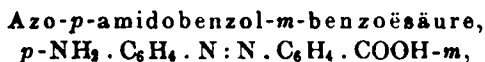
wird aus *p*-Nitrotoluol und *m*-Nitrobenzoësäure als eine in Aether und Alkohol leicht lösliche, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende Substanz vom Schmp. 192° erhalten.



aus Nitrobenzolsulfosäure und Nitrobenzoësäure gewonnen, bildet aus Alkohol gelbe, undeutliche Blättchen, die, ohne zu schmelzen, auf dem Platinblech unter Verkohlung sich zersetzen.

Die Eigenschaften der Säure liegen in der Mitte zwischen *m*-Azobenzoësäure und *m*-Azobenzolsulfonsäure. Sie ist mit gelber Farbe sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Unterschied von *m*-Azobenzoësäure), unlöslich hingegen in Aether (Unterschied von *m*-Azobenzolsulfonsäure).

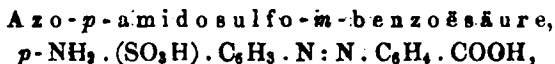
In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Kochen gelbroth wird. Die Salze sind fast alle gelb gefärbt und, mit Ausnahme des Bleisalzes, in kaltem Wasser leicht löslich.



gewinnt man aus *p*-Nitranelin und *m*-Nitrobenzoësäure in schwach rothgelb gefärbten Nadeln. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer

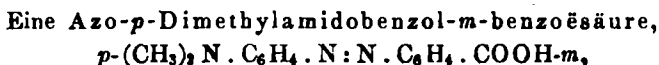
n heissem Wasser, unlöslich in Aether. Ihre Salze sind intensiv gelb gefärbt.

Wählt man als einen der Componenten die *p*-Nitranilinsulfosäure neben *m*-Nitrobenzoësäure, so resultirt die



n Form gelbrother Krystalle, die in Wasser mit gelbrother, bei Zusatz von Säuren blutroth werdender Farbe, in Alkohol mit gelblicher, in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich sind.

Der Umschlag der Farbe bei Alkali- und Säure-Zusatz ist ein vollständig scharfer. In Aether ist die Säure unlöslich.



ist bereits von Griess<sup>1)</sup> dargestellt worden; man erhält sie mit allen ihren Eigenschaften durch die Elektrolyse von *m*-Nitrobenzoësäure und *p*-Nitrodimethylanilin, welch' letzteres nach der Vorschrift von Weber<sup>2)</sup> durch Lösung von Dimethylanilin in der zehnfachen Menge Eisessig und Zusatz der berechneten Menge reiner concentrirter Salpetersäure dargestellt wurde.

Um eine gemischte Azoverbindung von Kohlenwasserstoffen anzuführen, sei erwähnt, dass aus Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol das bereits von Jacobson<sup>3)</sup> aus *o*-Toluidin und Nitrobenzol unter dem Einfluss des festen Aetzkalks dargestellte Azo-*o*-toluolbenzol (*o*-Methylazobenzol) gewonnen wird, welches aus dem Reactionsproduct durch directe Destillation im Vacuum (Sdp. 185—188° bei 28 mm) als rothes, nicht erstarrendes Oel isolirt wird.

Bezüglich der Ausbeuten und näheren Versuchsbedingungen in den einzelnen Fällen sei auf die Eingangs erwähnte, ausführliche Abhandlung hingewiesen.

Bonn, August 1898.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 527.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 10, 761.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2544.