

bei 50—60° behandelte. Wie in diesen beiden Fällen, so haben wir es auch bei der oben geschilderten Reaktion mit Ozon mit einer Depolymerisation zu tun, die durch Ursachen gleicher Art veranlaßt ist.

#### Untersuchung des hochschmelzenden Dimeren.

Der bei 143° (corr.) schmelzende Kohlenwasserstoff hat höchstwahrscheinlich die Konstitution des 1.1.3.3-Tetraphenyl-cyclobutans (I).

0.3027 g Sbst.: 1.0343 g CO<sub>2</sub>, 0.1511 g H<sub>2</sub>O. — 0.6485 g Sbst. in 14.185 g Benzol: 0.675° Depression.

(C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 93.33, H 6.67, Mol.-Gew. 360. Gef. C 93.20, H 6.71, Mol.-Gew. 339.

Der Kohlenwasserstoff färbt sich mit Tetranitro-methan gelblich. Alle seine Eigenschaften weisen auf einen cyclischen Grenzkohlenwasserstoff hin. Er addiert kein Brom, denn eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung desselben, die mit der äquivalenten Menge Brom erwärmt wurde, war auch nach 90 Stdn. noch nicht entfärbt, während eine solche des niedrig schmelzenden Dimeren unter denselben Bedingungen schon nach 10—12 Min. farblos erschien. Auch bei dauernder Einwirkung addiert der Kohlenwasserstoff kein Ozon. Bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch erhielten wir lediglich Benzophenon.

#### Isomerisation

des niedrigschmelzenden zum hochschmelzenden Dimeren.

Wir erwärmen die beiden Dimeren in zugeschmolzenen Röhren 6 Tage auf 215°. Die Schmelzpunkte blieben unverändert; es war also keine Isomerisation eingetreten; als wir aber das Erwärmen unter denselben Bedingungen in Gegenwart von Floridin ausführten, ging das niedrigschmelzende Dimere (113.5°) unter Ringschluß in das hochschmelzende Dimere (143°) über. Die Identität des Isomerisationsproduktes haben wir mittels der Mischprobe festgestellt. Das hochschmelzende Dimere bleibt unter denselben Bedingungen unverändert.

### 400. W. Borsche und Ilse Exß: Über die Reaktivierung von aromatisch gebundenem Halogen und Methyl durch die Azogruppe

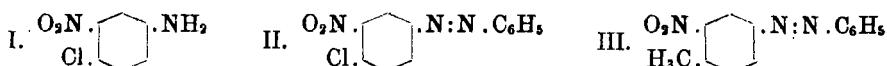
.N:N.Ar.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. September 1923.)

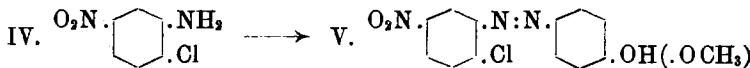
Seit langem ist bekannt, daß die Nitrogruppe Halogenatomen und den Wasserstoffatomen von Methylgruppen, die sich am gleichen Benzolkern in *o*- oder *p*-Stellung zu ihr befinden, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit verleiht, und daß gewisse andere ungesättigte Gruppen, .CN, .CO<sub>2</sub>R usw., in ähnlichem Sinne wirken. Ob auch die Azogruppe .N:N.Ar zu ihnen gehört, war bisher noch eine offene Frage. Wir haben uns deshalb vereinigt, um sie zu beantworten.

Als Ausgangsmaterialien für unsere Versuche dienten uns 3-Nitro-4-chlor-azobenzol (II) und 3-Nitro-4'-methoxy-6-chlor-azobenzol (V) auf der einen, 4-Methyl-3-nitro-azobenzol (III) auf der anderen Seite. 3-Nitro-4-chlor-azobenzol gewannen wir durch Kondensation von 3-Nitro-4-chlor-anilin (I) mit Nitroso-benzol, 4-Methyl-3-



nitro-azobenzol auf demselben Wege aus 4-Amino-2-nitro-toluol, 3-Nitro-

6-chlor-anilin (IV) gab so (infolge »sterischer Hinderung« durch .Cl in *o*-Stellung zu .NH<sub>2</sub>) keine Azoverbindung. Wir haben es deshalb diazotiert, mit Phenol zu 3-Nitro-4'-oxy-6-chlor-azobenzol (V) gekuppelt und den störenden Einfluß des Hydroxyls in letzterem durch Methylieren beseitigt:



Die beiden Nitro-chlor-azobenzole haben wir unter ähnlichen Bedingungen wie 1,3-Dinitro-4-chlor-benzol mit Hydrazin, Ammoniak, Anilin und Natrium-methylat, 3-Nitro-4-chlor-azobenzol auch noch mit Piperidin reagieren lassen. Dabei fanden wir, daß das Chlor in ihnen, wenn auch nicht so leicht wie in der Dinitroverbindung, doch wesentlich leichter als im *o*- und *p*-Nitro-chlor-benzol ausgetauscht wird. Die Azogruppe reaktiviert also in der Tat zu ihr *o*- oder *p*-ständige Halogenatome. Sie wirkt aber schwächer als .NO<sub>2</sub>, .CN oder CO<sub>2</sub>R. So ist es uns denn auch nicht gelungen, 4-Methyl-3-nitro-azobenzol in derselben Weise wie 2,4-Dinitro-toluol mit Benzaldehyd zu einem Stilben zu vereinigen.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Ausgangsmaterialien.

1. 3-Nitro-4-chlor-azobenzol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl (II), krystallisiert in braunen Nadelchen aus, wenn man 1.57 g 3-Nitro-4-chlor-anilin (I)<sup>1)</sup>, das mit 1.07 g Nitroso-benzol in möglichst wenig Eisessig gelöst war, einen Tag sich selbst überläßt. Es schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 84°.

0.1056 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 757 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. N 16.04. Gef. N 16.32.

3-Nitro-6-chlor-anilin (IV)<sup>2)</sup> und Nitroso-benzol reagierten unter denselben Bedingungen auch bei dreiwöchigem Aufbewahren nicht miteinander.

2. 3-Nitro-4'-methoxy-6-chlor-azobenzol, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl (V).

a) 3-Nitro-4'-oxy-6-chlor-azobenzol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl: 4.3 g 3-Nitro-6-chlor-anilin (IV) werden in 60 ccm kochenden Wassers + 20 ccm rau-chender Salzsäure gelöst, unter lebhaftem Rühren schnell auf 0° abgekühlt und 2 g Nitrit in 20 ccm Wasser dazugetropft. Die klare Diazolösung fügt man zu einer eiskalten Lösung von 2.5 g Phenol in 100 ccm 10-proz. Natron-lauge, läßt einige Stunden im Eisschrank stehen, filtriert und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd die Oxyazoverbindung. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisiert aus Benzol in roten Nadelchen vom Schmp. 218°.

0.1116 g Sbst.: 0.2117 g CO<sub>2</sub>, 0.0312 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 51.89, H 2.91. Gef. C 51.75, H 3.12.

b) 3-Nitro-4'-methoxy-6-chlor-azobenzol, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl: Aus 2.77 g des Phenols in 30 ccm lauwarmen *n*-Natronlauge durch Schütteln mit 1.5 g Dimethylsulfat. Aus verd. Methylalkohol dunkelgelbe Blättchen, Schmp. 103°.

<sup>1)</sup> Aus 4-Chlor-anilin durch Nitrieren nach Claus und Stiebel, B. 20, 1379 [1887].

<sup>2)</sup> Aus 2-Chlor-anilin durch Nitrieren nach Chattaway, Orton und Evans, B. 33, 3062 [1900].

0.0871 g Sbst.: 0.1707 g CO<sub>2</sub>, 0.0300 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl. Ber. C 53.51, H 3.46. Gef. C 53.47, H 3.80.

3. 4-Methyl-3-nitro-azobenzol, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (III), wurde gewonnen durch eintägige Einwirkung von 4.56 g 2-Nitro-4-amino-toluol auf 3.21 g Nitroso-benzol, die unter gelindem Erwärmen in Eisessig gelöst waren. Aus Alkohol braune Nadeln, Schmp. 106°.

0.1066 g Sbst.: 0.2515 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O. — 0.1023 g Sbst.: 15.1 ccm N (16° 761 mm). C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 64.72, H 4.59, N 17.43. Gef. C 64.70, H 4.56, N 17.46.

B. Umsetzungen mit 3-Nitro-4-chlor-azobenzol (II).

1. [2-Nitro-4-benzolazo-phenyl]-hydrazin,  
(O<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).NH.NH<sub>2</sub> (a) und Derivate.

a) Bringt man 3-Nitro-4-chlor-azobenzol (2.61 g) in siedendem Alkohol (50 ccm) mit Hydrazinhydrat (2 Mol. = 1.1 g des 90-proz. Handelspräparates) zusammen, so zeigt zwar ein Farbenumschlag nach rot an, daß die Reaktion zwischen beiden sofort beginnt. Es bedarf aber eintägigen Erhitzen auf dem Wasserbade, um sie völlig zu Ende zu führen. Das neue Hydrazin ist ziemlich schwer löslich; es scheidet sich in feinen, roten Nadeln daraus ab und verflüssigt sich bei 206° (unt. Zers.).

0.0769 g Sbst.: 18.5 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 27.24. Gef. N 27.59.

b) Acetophenon-[2-nitro-4-benzolazo-phenyl]-hydrazon, (O<sub>2</sub>N)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).NH.N:C(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, fällt in roten Nadelchen aus, wenn man 0.3 g des Hydrazins in 30 ccm Alkohol mit 0.15 g Acetophenon einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol schmelzen sie bei 195°.

0.1083 g Sbst.: 0.2631 g CO<sub>2</sub>, 0.0458 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 66.70, H 4.76. Gef. C 66.43, H 4.73.

c) 2-Nitro-4-benzolazo-4'-oxy-azobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).N:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OH: Aus einer heißen Lösung von 0.5 g des Hydrazins in 35 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser + 10 ccm *n*-Salzsäure<sup>3)</sup> auf Zugabe von 0.2 g Chinon in heißem Alkohol. Die Mischung trübt sich nach einigen Minuten und scheidet dann das Kondensationsprodukt in braunen Flocken aus. Aus Alkohol feine, braune Nadeln, Schmp. 203° (unt. Zers.). Wird von verd. Natronlauge mit purpurroter Farbe aufgenommen.

0.0886 g Sbst.: 15.7 ccm N (18°, 740 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 20.17. Gef. N 20.24.

d) [2-Nitro-4-benzolazo-phenyl]-hydrazon des Chinon-oxims, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).NH.N:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:N.OH: Unter denselben Bedingungen wie vorher mit 0.25 g Chinon-oxim. Beim Zusammengießen der Lösungen Farbenumschlag nach dunkelrot. Beim Stehen fällt das Hydrazon langsam als dunkelrotes Krystallpulver aus, praktisch unlöslich auch in siedendem Alkohol, löslich in lauwärmer verd. Natronlauge mit tiefvioletter Farbe; Schmp. 235° (unt. Zers.).

0.0934 g Sbst.: 0.2044 g CO<sub>2</sub>, 0.0328 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 59.65, H 3.89. Gef. C 59.70, H 3.84.

2. 4-Amino-3-nitro-azobenzol, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>).NH<sub>2</sub>.

2 g 3-Nitro-4-chlor-azobenzol, die mit 10 ccm alkohol. Ammoniak 1 Tag auf 100° erwärmt worden waren, wurden fast unverändert zurück erhalten.

<sup>3)</sup> Beim Abkühlen krystallisiert daraus das Chlorhydrat des Hydrazins in flachen, gelben Nadeln.

Als aber die Versuchstemperatur auf 160° gesteigert wurde, setzten sie sich glatt zur Aminoverbindung um. Sie wurde nach dem Abfiltrieren einige Male aus Alkohol umkristallisiert und bildete danach kugelig zusammenstehende, rote Nadelchen vom Schmp. 173.5°.

0.0791 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_4$ . Ber. N 23.14. Gef. N 23.36.

3. 4-Piperidino-3-nitro-azobenzol,  $H_5C_6.N:N.C_6H_3(NO_2).N < C_5H_{10}$

Aus einer heiß gesättigten alkohol. Lösung von 1.3 g der Chlorverbindung durch einägiges Erwärmen mit 1 g Piperidin. Danach wurde von etwas Harz abfiltriert und warm bis zu bleibender Trübung verdünnt. Ölige Fällung, die nach einiger Zeit erstarrte. Aus Alkohol orangerote Täfelchen von rhombischem Umriß; Schmp. 64°.

0.0807 g Sbst.: 12.9 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_4$ . Ber. N 18.19. Gef. N 18.07.

4. 2-Nitro-4-benzolazo-diphenylamin,  
 $H_5C_6.N:N.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5$ .

Aus 2.61 g Ausgangsmaterial + 2 g Anilin + 1.5 g kryst. Natriumacetat durch 8-stdg. Kochen in Alkohol. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und verd. Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag nach dem Festwerden durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Braune Nadeln, die sich bei 124° verflüssigten.

0.0953 g Sbst.: 0.2363 g  $CO_2$ , 0.04099 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}O_2N_4$ . Ber. C 67.89, H 4.43. Gef. C 67.65, H 4.80.

5. 3-Nitro-4-methoxy-azobenzol,  $H_5C_6.N:N.C_6H_3(NO_2).OCH_3$ .

Läßt man äquimolekulare Mengen von 3-Nitro-4-chlor-azobenzol und Na-Methylat in Methylalkohol bei Wasserbad-Temperatur aufeinander einwirken, so krystallisiert erst nach 4—5-stdg. Erhitzen aus der erkaltenden Flüssigkeit reines 3-Nitro-4-methoxy-azobenzol in orangegelben Nadeln aus. Sie schmelzen nach dem Umlösen aus Ligroin bei 107°.

0.0774 g Sbst.: 0.1727 g  $CO_2$ , 0.0306 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{11}O_3N_3$ . Ber. C 60.68, H 4.31. Gef. C 60.87, H 4.42.

C. Umsetzungen mit 3-Nitro-6-chlor-4'-methoxy-azobenzol.

1. [2-(*p*-Methoxy-benzolazo)-4-nitro-phenyl]-hydrazin,  
 $H_3CO.C_6H_4.N:N.C_6H_3(NO_2).NH.NH_2$  (a) und *N-p-Anisylidenverbindung* (b).

a) Aus der Chlorverbindung V durch 2 Mol. Hydrazinhydrat wie unter B, 1. Das Hydrazin ist schwer löslich in kaltem Alkohol und setzt sich aus heißem in feinen, roten, bei 173° schmelzenden Nadeln ab.

0.0791 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_5$ . Ber. N 24.39. Gef. N 24.38.

b) 0.1 g davon wurde in 40 ccm Alkohol mit 0.1 g *p*-Anisaldehyd  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten rote Nadelchen von *p*-Anisaldehyd-[2-(*p*-methoxy-benzolazo)-4-nitro-phenyl]-hydrazone aus; Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol 208°.

0.0700 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{21}H_{19}O_4N_5$ . Ber. N 17.28. Gef. N 17.08.

2. 2-Amino-5-nitro-4'-methoxy-azobenzol,  
 $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N:N.C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$ .

Aus der Chlorverbindung V durch alkohol. Ammoniak wie unter B, 2.  
 Aus Alkohol bräunlich-gelbe Nadelchen vom Schmp. 136°.

0.0905 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 745 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$ . Ber. N 20.59. Gef. N 20.26.

3. Mit Anilin ließ sich 3-Nitro-6-chlor-4'-methoxy-azobenzol unter den B, 4. angegebenen Bedingungen nicht in Reaktion bringen.

4. 3-Nitro-6,4'-dimethoxy-azobenzol,  
 $\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N:N.C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2) \cdot \text{OCH}_3$ .

Aus äquimolekularen Mengen 3-Nitro-6-chlor-4-methoxy-azobenzol und Na-Methylat durch eintägiges Kochen in methylalkoholischer Lösung. Aus Methylalkohol orangegelbe Nadeln vom Schmp. 123°.

0.0946 g Sbst.: 0.2020 g  $\text{CO}_2$ , 0.0407 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 58.52, H 4.56. Gef. C 58.25, H 4.81.

D. 4-Methyl-3-nitro-azobenzol (III) und Benzaldehyd.

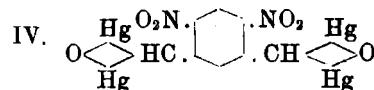
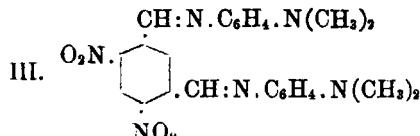
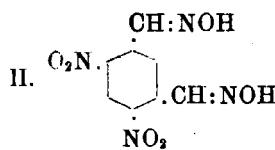
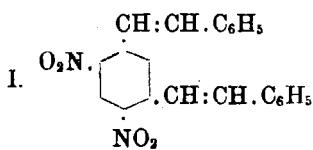
2,41 g des Azobenzol-Derivates wurden mit 1.06 g Benzaldehyd und 2 Tropfen Piperidin im Ölbad 20 Min. auf 190° erhitzt. Äußere Anzeichen für das Eintreten der Kondensation waren dabei nicht wahrzunehmen. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit heißem Alkohol ausgezogen. Dabei blieb ein schwarzes, zähes Harz zurück. Aus dem Filtrat davon setzte sich nur unverändertes Methyl-nitro-azobenzol ab. Als bei einer Wiederholung des Versuches die Temperatur 2 Stdn. auf 230° gehalten wurde, war aus der Schmelze überhaupt kein krystallisierender Stoff mehr zu isolieren.

401. W. Borsche: Über 4,6-Dinitro-isophthalaldehyd.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Wenn man ein mit etwas Piperidin versetztes Gemisch von 4,6-Dinitro-1,3-xylol und Benzaldehyd kurze Zeit auf 190° erhitzt, vereinigen sich beide unter zweimaligem Austritt von Wasser zu 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzol<sup>1)</sup> (I):



Im Dinitro-*m*-xylol sind also beide Methyle ähnlich reaktionsfähig wie das eine Methyl im 2,4-Dinitro-toluol. Es lag nahe, diese Beobachtung gelegentlich noch weiter auszubauen und auch andere Reaktionen, die sich auf die Beweglichkeit der Methyl-Wasserstoffatome im 2,4-Dinitro-toluol gründen, auf 4,6-Dinitro-1,3-xylol zu übertragen. Über einige vorläufige Ver-

<sup>1)</sup> Borsche, A. 386, 351 [1912].