

23. K. Brand und W. Schreber: Über die kathodische Reduktion von Nitrophenoläthern. (XV. Mitteil. über die Reduktion aromatischer Nitro- und Polynitroverbindungen*.)

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Institut d. Universität Marburg a. d. L.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1941.)

Im Gegensatz zu anderen aromatischen Nitroverbindungen liefern nach den Untersuchungen von K. Elbs und seinen Schülern¹⁾ *o*- und *p*-Nitrophenol sowie *o*- und *p*-Nitranilin bei der elektrochemischen und ebenso bei der chemischen Reduktion auch in alkalischer Lösung nicht die entsprechenden Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen sondern Aminophenole bzw. Phenylendiamine. *m*-Nitro-phenol und *m*-Nitranilin verhalten sich dagegen normal, ebenso auch *o*- und *p*-Nitro-phenoläther sowie *o*- und *p*-Nitro-acetanilid; sie werden in alkalischer Lösung zu Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen reduziert. K. Elbs¹⁾ hat für das anomale Verhalten von *o*- und *p*-Nitro-phenol sowie von *o*- und *p*-Nitranilin eine einleuchtende, wenn auch nicht unmittelbar bewiesene Erklärung gegeben, auf die hier nur verwiesen sei²⁾.

Während man zum 2,2'- und zum 4,4'-Dianino-azoxy- und -azobenzol durch Reduktion von 2- und von 4-Nitro-acetanilid über 2,2'- und über 4,4'-Diacetamino-azoxy- und -azobenzol gelangen kann³⁾, fehlt ein ähnlicher Weg zur Herstellung von 2,2'- und von 4,4'-Dioxy-azoxy- und -azobenzol. *o*,*o*'- und *p*,*p*'-Azoxy- und -Azo-phenoläther, wie z. B. *o*,*o*'- und *p*,*p*'-Azoxy- und -Azoanisol sind zwar durch Reduktion der entsprechenden Nitroanisole bequem zugänglich, aber sie erleiden bei Abspaltung der Alkylgruppe tiefgreifende Veränderungen. Die kathodische Reduktion von 2-Nitro-phenylacetat und -benzoat zu den entsprechenden Azoxy- oder Azoverbindungen scheiterte daran, daß diese Nitrophenylester auch bei Gegenwart von Essigester schnell zu *o*-Nitro-phenol verseift und daher in *o*-Amino-phenol verwandelt wurden. Recht gute Erfolge hatte dagegen die kathodische Reduktion des Methylenglykol-methyl-[2-nitro-phenyl]-äthers (III) und des entsprechenden 4-Nitro-phenyläthers (IIIa), welche nach dem von Paul Hoering und Fritz Baum⁴⁾ angegebenen Verfahren aus 2- und 4-Nitro-phenolnatrium (I u. Ia) und Chlordinmethylether (II) leicht zugänglich sind.

Auch aus 4-Nitro-phenollithium $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OLi + 3H_2O$, das vorher bei 110—130° vollkommen entwässert worden war, erhielten wir den Methylenglykol-methyl-[4-nitro-phenyl]-äther (IIIa) in guter Ausbeute (63.5%).

Bei den Elektroreduktionen dienten als Anodenflüssigkeit heißgesättigte, wäßrige Lösung von chlorfreier Soda, als Kathodenflüssigkeiten Lösungen der Nitroäther III und IIIa in Äthanol und Wasser, welche

*) XIV. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 142, 153 [1935].

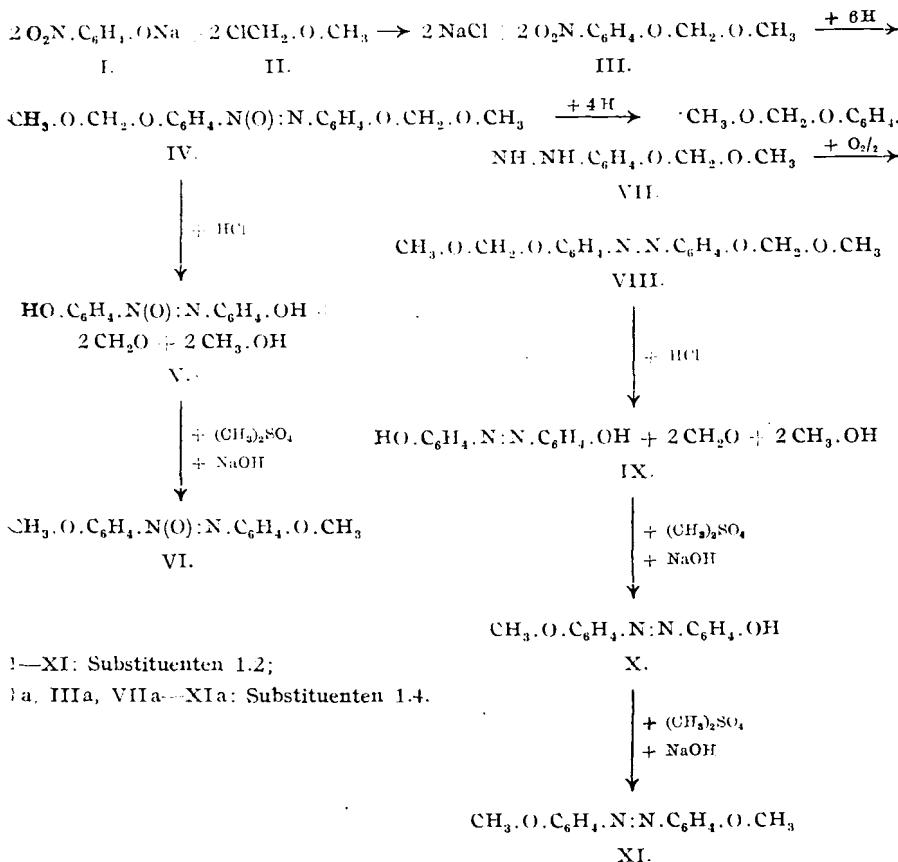
¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 7, 133 [1900].

²⁾ K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 79 usw., Wilh. Knapp, Halle a. d. S. 1911; s. a. K. Brand, B. 38, 4007 [1905].

³⁾ K. Elbs, Sonneborn u. Stohr, Ztschr. Elektrochem. 6, 509 [1899/1900]; 7, 145 [1900]; K. Brand u. E. Stohr, B. 39, 4058 [1906].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 209608, C. 1909 I, 1680; s. a. C. Weygand, R. Gabler u. N. Bircan, Journ. prakt. Chem. (2) 158, 266 [1941].

als Leitsalz Natriumacetat enthielten. Zugeführt wurde eine zur Bildung der Hydrazoäther VII und VIIa mehr als ausreichende Strommenge. Die Hydrazoäther VII und VIIa wurden aber nicht isoliert, sondern nach Beendigung der Elektrolyse durch Behandeln des Katholyten mit Luftsauerstoff in die Azoäther VIII und VIIIa übergeführt.



!—XI: Substituenten 1.2;

Ia, IIIa, VIIa—XIa: Substituenten 1.4.

Bei der zunächst an einer Quecksilberkathode durchgeföhrten Reduktion des Methylenglykol-methyl-[2-nitro-phenyl]-äthers entstanden der Azoxyäther (IV) und der Hydrazoäther (VII), doch wurden beide nicht isoliert. Ersterer wurde durch Behandeln mit Salzsäure in 2,2'-Dioxy-azoxybenzol (*o,o'*-Azoxyphenol V) vom Schmp. 153° übergeföhr, welches Baudisch und Haftka⁵⁾ bereits auf anderem Wege erhalten haben. Letzterer wurde mit Luft zum Azoäther (VIII) oxydiert.

Da Azoxy- und Azoäther (VII und VIII) an Quecksilber nur in wenig befriedigender Ausbeute erhalten wurden, wurden die späteren Reduktionen an Nickel durchgeföhr und 40—60% Ausbeute an Azoäther erhalten. Der Mutterlauge des Azoäthers konnte nach dem Einengen und Behandeln mit

⁵⁾ B. 50, 332 [1917].

Salzsäure noch etwas *o,o'-Azoxy-phenol* (V) vom Schmp. 153° entzogen werden.

Das 2,2'-Dimethoxymethoxy-azobenzol (VIII) ging bei halbstündigem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einigen ccm rauchender Salzsäure glatt und fast quantitativ in das 2,2'-Dioxy-azobenzol (*o,o'-Azophenol* IX) vom Schmp. 174° über, welches zuerst von P. Weselsky und R. Benedikt⁶⁾ und später von R. Willstätter und M. Benz⁷⁾ durch Verschmelzen von *o-Nitro-phenol* mit Ätzkali unter Zusatz von etwas Wasser hergestellt worden ist.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das *o,o'-Azophenol* mit Natronlauge und Dimethylsulfat methyliert. Außer dem wiederholt beschriebenen⁸⁾ orangefarbenen 2,2'-Dimethoxy-azobenzol (*o,o'-Azoanisol* XI) vom Schmp. 154° (aus Cyclohexan) wurde hierbei noch eine in zu Drusen vereinigten derben, dunkelroten Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 122° erhalten, die sich als das 2-Oxy-2'-methoxy-azobenzol (X) erwies, und die bei weiterer Methylierung in *o,o'-Azoanisol* (XI) überging.

Das aus dem als Nebenprodukt bei der Reduktion von Nitroäther (III) entstandenen Azoxyäther (IV) mit Salzsäure gewonnene *o,o'-Azoxyphenol* (V) lieferte mit Dimethylsulfat und Natronlauge *o,o'-Azoxyanisol* (VI) vom Schmp. 81°⁹⁾.

Aus Methylenglykol-methyl-[4-nitro-phenyl]-äther (IIIa) entstand bei der kathodischen Reduktion an Nickel das 4,4'-Dimethoxy-methoxy-azobenzol (VIIIa) vom Schmp. 82—83° in einer Ausbeute von 69—70%. Bildung des entsprechenden Azoxyäthers wurde bisher nicht beobachtet. Von Salzsäure wurde der Azoäther (VIIIa) in das wiederholt beschriebene und eingehend untersuchte¹⁰⁾ 4,4'-Dioxy-azobenzol (*p,p'-Azophenol* IXa) verwandelt, welches in mehreren Formen vorkommt. Das erhaltene *p,p'-Azophenol* krystallisierte aus Äthanol, Methanol und Cyclohexan mit 1 Mol. Wasser in derben dunkelbraunen Krystallen, welche unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte bernsteingelbe Farbe zeigten, zwischen 110° und 140° rote Farbe annahmen und bei 212° (Kupferblock) schmolzen. Da seine Löslichkeit in Benzol bei 17° im Mittel zu 1:1508 gefunden wurde, dürfte bei der Spaltung des Azoäthers IXa die β-Form des *p,p'-Azophenols* entstanden sein¹¹⁾.

Durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge wurde *p,p'-Azophenol* (IXa) in das bekannte 4,4'-Dimethoxy-azobenzol (*p,p'-Azoanisol*, XIa) vom Schmp. 163° verwandelt¹²⁾.

Beim Kochen sowohl des 2-Nitro-phenyläthers (III) als auch des 4-Nitro-phenyläthers (IIIa) mit einer Lösung von Natriummethylat in Methanol auf dem Wasserbade, entstanden nicht die erwarteten Azoxyverbindungen sondern 2,2'-Dimethoxy-azoxy-benzol (*o,o'-Azoxyanisol*, XIII) und 4,4'-Dimethoxy-azoxybenzol (*p,p'-Azoxyanisol*,

⁶⁾ A. 196, 345 [1879].

⁷⁾ B. 39, 3501 [1906].

⁸⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, XVI, 92 [1933].

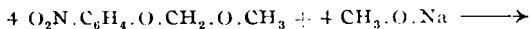
⁹⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, XVI, 635 [1933].

¹⁰⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, XVI, 110, Erg.-Bd. 237 [1933 u. 1934].

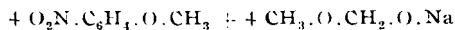
¹¹⁾ R. Willstätter u. M. Benz, B. 39, 3496, 3500 [1906].

¹²⁾ Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie, XVI, 112 [1933].

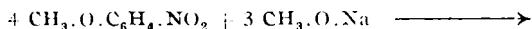
XIIIa). Beide Nitroäther hatten also die $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$ -Gruppe zunächst gegen die CH_3O -Gruppe ausgetauscht, waren also in 2- bzw. 4-Nitro-anisol (XII bzw. XIIa) übergegangen, und erst diese waren zum 2.2'- bzw. 4.4'-Azoxyanisol (XIII bzw. XIIIa) reduziert worden:



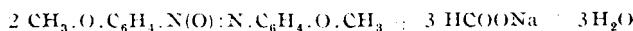
III.



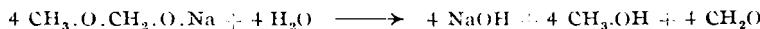
XII.



XII.



XIII.



Unter den von uns angewandten Bedingungen verlief inithin der Austausch der $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$ -Gruppe gegen die CH_3O -Gruppe schneller als die Reduktion der Nitro- zur Azoxygruppe. Ein ähnliches Verhalten von 2- und 4-Nitro-phenoläthern ist wohl zum ersten Male von L. Gattermann und A. Rischke¹³⁾ beobachtet worden. Sie erhielten beim Kochen von 2- und von 4-Nitro-phenetol mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol nicht die entsprechenden Azoxyphenetole sondern Azoxyanisole, aus 2-Nitroanisol mit einer Lösung von Natriumhydroxyd in Äthanol statt *o,o'*-Azoxyanisol das *o,o'*-Azoxyphenetol. Und 4-Nitro-phenylamyläther und Äthylenglykol-bis-[4-nitro-phenyl]-äther lieferten ebenfalls mit Natriumhydroxyd und Methanol das *p,p'*-Azoxyanisol und mit Natriumhydroxyd und Äthanol das *p,p'*-Azoxyphenetol. Wie K. Brand¹⁴⁾ fand, verläuft unter bestimmten Bedingungen auch beim 2-Nitro-chlorbenzol der Austausch des Chlors gegen die Methoxy-Gruppe schneller als die Reduktion zum 2.2'-Dichlor-azoxy-benzol, und es entsteht statt diesem *o,o'*-Azoxyanisol.

Beschreibung der Versuche.

Methylenglykol-methyl-[2-nitro-phenyl]-äther (III).

Die heiße Lösung von 175 g *o*-Nitro-phenol in 1 Liter 97-proz. Äthanol wurde mit einer Lösung von 51 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser und 600 ccm 97-proz. Äthanol versetzt. Die sofort abgeschiedenen rotorange-farbenen Nadelchen von *o*-Nitro-phenol-natrium, deren Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrt hatte, wurden abgesaugt. Die Mutterlauge lieferte beim Einengen eine weitere Krystallisation von *o*-Nitro-phenolnatrium. Gesamtausb. 181 g = 89.3% d. Theorie.

48.3 g des scharf getrockneten und dann fein zerriebenen *o*-Nitro-phenolnatriums (0.3 Mol) wurden mit einer Mischung von 300 ccm Benzol und 25 g Chlor-methyläther 6 Stdn. auf dem Wasserbade am

¹³⁾ B. 23, 1738 [1890].

¹⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 67, 145 [1903].

Rückflußkühler gekocht. Die rote Farbe des *o*-Nitro-phenolnatriums ging infolge Bildung von Natriumchlorid allmählich in Hellgelb über. Nachdem die erkaltete Reaktionsflüssigkeit zur Entfernung von *o*-Nitrophenol zunächst mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gründlich gewaschen worden war, wurde sie mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation vom Benzol befreit. Der hinterbliebene braune, ölige Rückstand wurde unter verminderter Druck rektifiziert. Ausb. 75—80%. Bei verschiedenen Arbeitsgängen wurden folgende Siedepunkte des Nitroäthers III erhalten: Sdp.₁₆ 154°; Sdp.₁₇ 155°; Sdp.₁₈ 156°; Sdp.₃₀ 166°.

Hellgelbe, eigenartig riechende, süßlich schmeckende¹⁵⁾ Flüssigkeit, die im Eisschrank nach einiger Zeit zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Erstarrp. 30.5°. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung leicht aufgenommen.

5.152 mg Sbst.: 9.885 mg CO₂, 2.36 mg H₂O. -- 0.036 g, 2.989 mg Sbst.: 2.38 ccm N (19°, 748 mm), 0.199 ccm N (22°, 758 mm).

C₈H₉O₄N (183.079). Ber. C 52.46, H 4.96, N 7.65.

Gef. „, 52.33, „, 5.13, „, 7.40, 7.68.

Zur Bestimmung der Dichte und optischen Eigenschaften¹⁶⁾ wurde der Nitroäther wiederholt unter verminderter Druck destilliert, bis jene keine nennenswerten Änderungen mehr zeigten.

Sdp.₁₆ 154°; d₄²⁰ 1.2043; n_D²⁰ 1.52876; n_{DHe}²⁰ 1.53440; n_D²⁰ 1.55053; n_D²⁰ 1.56757.

Bei der Berechnung der Molekular-Refraktion und -Dispersion wurden für die NO₂-Gruppe folgende Werte benutzt:

$$H_a = 7.16; H_D = 7.30; H_{\gamma} - H_a = 0.94^{17)}.$$

| | M _a | M _D | M _B | M _γ | M _γ — M _a |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------|
| Ber. | 44.63 | 45.03 | — | 45.57 | 2.30 |
| Gef. | 46.87 | 47.29 | 48.47 | 49.70 | 2.83 |
| EM | +2.24 | +2.26 | — | +4.13 | +0.63 |
| EΣ | +1.22 | +1.23 | — | +2.25 | +27 % |

Elektroreduktion des Methylenglykol-methyl-[2-nitro-phenyl]-äthers.

a) Kathode: Quecksilber.

Die Reduktion wurde in dem schon von K. Brand u. H. Zöller¹⁸⁾ bei der Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen benutzten Apparat vorgenommen, dessen Quecksilberkathode eine Oberfläche von etwa 95 qcm hatte. Anode: Bleiblech.

Anodenflüssigkeit: Heiß gesättigte, chlorionenfreie Sodalösung.

Kathodenflüssigkeit: Heiße Lösung von 9.15 g (0.05 Mol) Nitroäther und 25 g krystallisiertes Natriumacetat in 300 g 96-proz. Äthanol und 100 g Wasser. Sie wurde während der Reduktion dauernd gerührt und durch Einstellen des Bades in ein kochendes Wasserbad im Sieden gehalten.

¹⁵⁾ Nach Paul Hoering u. Fritz Baum riecht der *p*-Nitroäther (IIIa) angenehm und schmeckt ebenfalls süß; s. Fußnote 4.

¹⁶⁾ Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Überlassung des Refraktometers „Pulfrichs Neukonstruktion“ der Fa. Zeiss, Jena.

¹⁷⁾ Landolt-Börnstein, II, 986 [1923].

¹⁸⁾ B. 40, 3328 [1907].

Stromstärke: 3 Amp.; Klemmenspannung: 4.5 Volt; Strommenge bis zum Azoäther: Ber. 322 Amp. Min.; angew. 410 Amp. Min.

Die hellgelbe Kathodenflüssigkeit färbte sich zunächst dunkelorange, wurde aber gegen Ende der Elektrolyse, wohl infolge Bildung des Hydrazoäthers, wieder heller. Nach Zufuhr der angegebenen Strommenge wurde die Kathodenflüssigkeit ohne Stromunterbrechung abgehebert und über Nacht sich selbst überlassen, wobei sie sich an der Oberfläche infolge Oxydation dunkler färbte. Um die Oxydation des bei der Reduktion entstandenen Hydrazoäthers zu vervollständigen, wurde längere Zeit Luft durch die Flüssigkeit gesaugt. Es schieden sich zinnoberrote Krystalle des Azoäthers ab, welche mit Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Rohausb. 0.65 g = 8.7% d. Theorie. Schmp. 102°, nach dem Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 103.5° (s. u.).

b) Kathode: Nickel.

Bad: schlankes Becherglas mit Tonzelle. Anode: Bleiblech.

Anodenflüssigkeit: Heiß gesättigte Lösung von chlorionenfreiem Na_2CO_3 . Kathode: Engmaschiges Nickeldrahtnetz von 264 qcm einseitiger Oberfläche. Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 18.3 g (0.1 Mol) *o*-Nitro-äther und 10 g krystallisiertem Natriumacetat in 350 g 96-proz. Äthanol und 40 g Wasser; sie fand Aufnahme in dem Raum zwischen Tonzelle und Becherglas.

Strommenge bis zum Azoäther: Ber. 643 Amp. Min.; angew. 865 Amp. Min.; Stromstärke: 6 Amp.; Klemmenspannung: 4.8—3.2 Volt. Das Becherglas stand während der Reduktion im kochenden Wasserbad.

Die hellgelbe Kathodenflüssigkeit wurde im Verlaufe der Reduktion zuerst dunkelorange und nach Zufuhr von 700 Amp. Min. infolge Bildung des Hydrazoäthers wieder heller; nach 800 Amp. Min. machte sich an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Nach Zufuhr von 865 Amp. Min. wurde die heiße Kathodenflüssigkeit ohne Stromunterbrechung in einen Kolben abgehebert und sofort 6 Stdn. Luft durch diese gesaugt. In dem Maße, wie entstandener Hydrazoäther zu Azoäther oxydiert und die Reduktionsflüssigkeit kälter wurde, schieden sich zinnoberrote Krystalle ab, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Sie schmolzen je nach dem Verlauf der Reduktion zwischen 101.5—103.5°, bestanden also aus verhältnismäßig reinem Azoäther VIII. Die Ausbeute schwankte zwischen 40—64% der zu erwartenden Menge. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus siedendem Essigester oder wenig Dioxan zeigte das 2,2'-Dimethoxy-methoxy-azobenzol den Schmp. 103.5°.

26.7, 14.6, 2.8 mg Sbst.: 2.19, 1.2 ccm N (21°, 741 mm), 0.225 ccm N (21°, 764 mm).
 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.06, 9.08, 9.38.

2,2'-Dimethoxymethoxy-azobenzol wird von Methanol, Äthanol, Isopropanol und Cyclohexan in der Hitze leicht, bei Raumtemp. schwer, von Benzol und von Essigester in der Hitze sehr leicht, bei Raumtemp. leicht, von Eisessig in der Hitze und bei Raumtemp. leicht, von Petroläther aber auch in der Hitze nur wenig gelöst. Aceton und Dioxan nehmen den Äther schon in der Kälte reichlich auf.

Die bei verschiedenen Reduktionen erhaltenen, vom rohen Azoäther VIII abgesaugten Mutterlaugen wurden vereinigt und vom größten Teile des

Äthanols durch Destillation auf dem Wasserbade befreit. Der Rückstand schied ein rotes Öl ab, das abgetrennt und in wenig Äthanol gelöst wurde. Durch die Lösung wurde wiederum längere Zeit Luft gesaugt. Es hinterblieb nach Entfernung des Äthanols ein rotes Öl, das bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Deshalb wurde es wieder in Äthanol gelöst, mit einigen ccm rauchender Salzsäure versetzt und die Mischung am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Verdünnen mit Wasser abgeschiedenen dunkelbraunen Flocken wurden abgesaugt, in Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Es schieden sich hellbraune Flocken ab, welche beim Umkristallisieren aus wenig siedendem Äthanol gelbe, bei 153° schmelzende Nadelchen von 2.2'-Dioxy-azoxybenzol⁵⁾ lieferten.

2.2'-Dioxy-azobenzol (*o,o'*-Azophenol).

Die mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzte Lösung von 1.5 g 2.2'-Dimethoxymethoxy-azobenzol in 25 ccm Äthanol wurde $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Das entstandene 2.2'-Dioxy-azobenzol schied sich in gelben Krystallblättchen ab, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Zur weiteren Reinigung wurden sie in verd. Natronlauge gelöst, wieder mit Salzsäure gefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 174°⁶⁾?). Ausb. fast quantitativ.

32.6, 28.3, 2.91 mg Sbst.: 3.66 ccm N (18.5°, 745 mm), 3.19 ccm N (18.5°, 746 mm), 0.335 ccm N (26°, 755 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.61, 12.69, 12.94.

2.2'-Dioxy-azobenzol wurde bei 3-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht verändert.

2.2'-Dimethoxy-azobenzol (*o,o'*-Azoanisol).

Die Lösung von 1.2 g 2.2'-Dioxy-azobenzol in 20 ccm 10-proz. Natronlauge wurde mit 4 g frisch destilliertem Dimethylsulfat so lange geschüttelt, bis keine krystalline Ausscheidung mehr erfolgte. Diese wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Methanol gelöst. Die Lösung schied beim Erkalten feine, satt orangefarbene Nadeln von *o,o'*-Azoanisol ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 154.5° schmolzen⁸⁾.

5.118 mg Sbst.: 13.035 mg CO_2 , 2.690 mg H_2O . 3.139 mg Sbst.: 0.308 ccm N (19.5°, 767 mm). — 2.780, 32.4 mg Sbst.: 5.360, 63.2 mg AgJ.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 69.42, H 5.82, N 11.57, OCH_3 25.63.
Gef. .. 69.46, .. 5.88, .. 11.51, .. 25.45, 25.75.

Das erhaltene *o,o'*-Azoanisol zeigte die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

2-Oxy-2'-methoxy-azobenzol.

Die von dem rohen *o,o'*-Azoanisol abgetrennte Mutterlauge schied bei längerem Stehenlassen meist zu Drusen vereinigte derbe, dunkelrote Nadeln ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 122° schmolzen und sich als das bisher noch nicht beschriebene 2-Oxy-2'-methoxy-azobenzol erwiesen.

4.934 mg Sbst.: 12.435 mg CO_2 , 2.350 mg H_2O . — 3.090 mg Sbst.: 0.318 ccm N (19.5°, 767 mm). — 3.961, 42.8 mg Sbst.: 4.094, 44.3 mg AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 68.39, H 5.28, N 12.24, OCH_3 13.56.
Gef. .. 68.73, .. 5.33, .. 12.10. .. 13.64, 13.66.

Die von dem 2-Oxy-2'-methoxy-azobenzol abgesaugte Mutterlauge gab beim Einengen ein Gemisch gelber Nadelchen, wohl *o,o'-Azoanisol*, und derber roter Krystalle, wohl 2-Oxy-2'-methoxy-azobenzol.

Beim Schütteln der Lösung von 0.5 g 2-Oxy-2'-methoxy-azobenzol (X) in 30 ccm 5-proz. Natronlauge und frisch destilliertem Dimethylsulfat wurde *o,o'-Azoanisol* (XI) erhalten. Die Verbindung X zeigte in organischen Flüssigkeiten ähnliche Löslichkeit wie *o,o'-Azoanisol*, wurde aber im Gegensatz zu diesem auch von verdünnter Natronlauge aufgenommen.

2.2'-Dimethoxy-azoxybenzol (*o,o'-Azoxyanisol*).

Die Lösung von 0.6 g des erhaltenen *o,o'-Azoxyphenols* vom Schmp. 154.5° in 10-proz. Natronlauge wurde mit 2 g frisch destilliertem Dimethylsulfat einige Stunden geschüttelt. Die entstandene Ausscheidung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zunächst aus Methanol und dann aus Cyclohexan umkristallisiert. Es wurden hellgelbe, fast farblose Nadeln erhalten, die den für *o,o'-Azoxyanisol* angegebenen⁹⁾ Schmp. 81° zeigten.

Methyenglykol-methyl-[4-nitro-phenyl]-äther.

1) Eine warme Lösung von 70 g *p*-Nitro-phenol in 100 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser und 70 ccm Äthanol versetzt. Die Mischung erwärmte sich stark, und nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des gelben *p*-Nitro-phenolnatriums $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{ONa} + 2\text{H}_2\text{O}$, das abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Ausb. 91 g = 92% d. Theorie. Für die Herstellung des Äthers wurde das gelbe, wasserhaltige Salz im Trockenschrank in das rote, wasserfreie Salz übergeführt.

16.1 g (0.1 Mol) wasserfreies *p*-Nitro-phenolnatrium wurden mit einer Mischung von 100 ccm Benzol und 10 g Chlormethyläther 9 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Bereits nach $\frac{1}{2}$ Stde. verschwanden infolge Bildung von Kochsalz die roten Krystalle. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Waschen mit 5-proz. Natronlauge und Wasser mit Natriumsulfat getrocknet und vom Benzol durch Destillation befreit. Das zurückgebliebene braune Öl wurde im Vak. rektifiziert. Sdp.₁₈ 176°. Ausb. 5.6 g = 31% d. Theorie. Andere Versuche hatten folgende Ergebnisse: 48.3 g *p*-Nitro-phenolnatrium, 600 ccm Benzol und 40 g Chlormethyläther: 28 g = 51% d. Theorie, Sdp.₁₇ 174°; 24.15 g *p*-Nitro-phenolnatrium, 200 ccm Benzol und 20 g Chlormethyläther: 17 g = 63% d. Theorie, Sdp.₁₄ 166°. Im Eisschrank erstarrte der Äther zu einer weißen Krystallmasse. Erstarrp. 21.2°.

2) a) 4-Nitro-phenollithium, $\text{O}_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{OLi} + 3\text{H}_2\text{O}$: Aus der 2 Stdn. am Rückflußkühler gekochten und dann filtrierten Mischung von 13.9 g (0.1 Mol) *p*-Nitro-phenol, 5 g Lithiumhydroxyd ($\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$) und 30 ccm Wasser schieden sich nach einiger Zeit derbe citronengelbe Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt und für die Analyse nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausb. 76—90%.

3.216 g Sbst. verloren bei 110—120° 0.8834 g H₂O.

C₆H₄(NO₂)₂O₂Li + 3H₂O. Ber. H₂O 27.2. Gef. H₂O 27.46.

b) Methylenglykol-methyl-[4-nitro-phenyl]-äther: 29 g wasserfreies *p*-Nitro-phenollithium, 200 ccm Benzol und 20 g Chlormethyläther wurden 10 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht und die Reaktionsflüssigkeit in sinngemäßer Weise wie bei Versuch 1 weiter verarbeitet. Erhalten wurden 19.5 g = 54% d. Theorie Nitroäther. Sdp.₁₄ 165°. Aus 58 g *p*-Nitro-phenollithium, 400 ccm Benzol und 35 g Chlormethyläther wurden 46.5 g = 63.5% d. Theorie Nitroäther, Sdp.₁₄ 166°, erhalten.

5.028 mg Sbst.: 9.665 mg CO₂, 2.280 mg H₂O. — 41.4, 3.055 mg Sbst.: 2.73 ccm N (19°, 748 mm), 0.211 ccm N (26.5°, 749 mm).

C₈H₉O₄N (183.079). Ber. C 52.46, H 4.96, N 7.65. Gef. C 52.42, H 5.07, N 7.43, 7.67.

Die Bestimmung der optischen Eigenschaften des Äthers war nicht restlos durchführbar, da die β - und γ -Linie nicht zu erkennen waren. Bei Anwendung von Heliumlicht zeigten die Spektrallinien anomale Reihenfolge (von rechts oben nach links unten): violett, blau, rot, grün, gelb; Prisma (IIc); Sdp.₁₄ 166°; d₄²⁰ 1.2128; n_D²⁰ 1.54974; n_D²⁰ 1.55788.

| | M _a | M _{D(Hg)} |
|---------------------|----------------|--------------------|
| Ber. | 44.63 | 45.03 |
| Gef. | 48.10 | 48.67 |
| E _M | 3.47 | 3.64 |
| E _S | 1.90 | 1.99 |

4.4'-Dimethoxymethoxy-azobenzol.

Die Reduktion des Methylenglykol-methyl-[4-nitro-phenyl]-äthers wurde in der bei der entsprechenden *o*-Verbindung beschriebenen Weise, und zwar an einer Nickelkathode, durchgeführt und zeigte ähnlichen Verlauf.

Kathodenflüssigkeit: Siedende Lösung von 18.3 g (0.1 Mol) Nitroäther und 10 g krystallisiertem Natriumacetat in 300 g 96-proz. Äthanol und 40 g Wasser. Strommenge bis zum Azoäther: Ber. 643 Amp. Min.; angew. 920 Amp. Min. Stromstärke: 6 Amp.. Klemmenspannung: 3.9—3.1 Volt.

Aus der in der oben angegebenen Weise abgeheberten und dann mit Luft behandelten Kathodenflüssigkeit schieden sich gelbe Krystallblättchen ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Ausl. 10.4 g, d. s. 69% d. Theorie, vom Schmp. 80°. Bei einer anderen Reduktion wurden 11 g, d. s. 73% d. Theorie, vom Schmp. 80° erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol schmolz der Azoäther bei 82—83°.

33.7, 28.8, 3.068 mg Sbst.: 2.72 ccm N (19°, 764 mm), 2.33 ccm N (19°, 746 mm), 0.250 ccm N (25.5°, 764 mm).

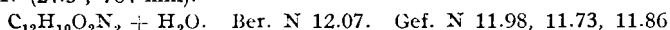
C₁₆H₁₈O₄N₂. Ber. N 9.27. Gef. N 9.28, 9.09, 9.27.

4.4'-Dimethoxymethoxy-azobenzol löst sich in Methanol, Äthanol, Isopropanol und Cyclohexan leicht in der Hitze, schwer bei Raumtemp., in Essigester und in Benzol in der Hitze sehr leicht, bei Raumtemp. leicht. Von kaltem und auch siedendem Petroläther wird er nur in geringer Menge, von Eisessig schon bei Raumtemp. leicht, von Dioxan und von Aceton sehr leicht aufgenommen.

4.4'-Dioxy-azobenzol (*p,p'*-Azophenol).

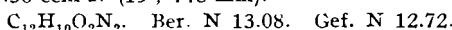
Die Mischung von 1.5 g 4.4'-Dimethoxymethoxy-azobenzol, 25 ccm Äthanol und 2 ccm rauchender Salzsäure wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und dann mit Wasser verdünnt. Das als dunkelbraunes Pulver abgeschiedene *p,p'*-Azophenol wurde durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt und dann aus Äthanol umkristallisiert. Dunkelbraune, derbe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2N_2 + H_2O$ und Schmp. 211°¹⁹⁾.

34.6, 29.9, 2.83 mg Sbst.: 3.68 ccm N (19°, 748 mm), 3.13 ccm N (25°, 764 mm)
1.294 ccm N (24.5°, 764 mm).



Nach dem Entwässern bei 110° wurden folgende Werte erhalten:

38.6 mg Sbst.: 4.36 ccm N (19°, 748 mm).



Die Löslichkeit des 4.4'-Azophenols wurde nach V. Meyer¹⁹⁾ ermittelt. Es nehmen auf bei 17° 39.1895 g Benzol 0.0268 g Azophenol, d. s. 1:1460; 49.3127 g Benzol 0.0316 g Azophenol, d. s. 1:1557.

4.4'-Dimethoxy-azobenzol (*p,p'*-Azoanisol).

Die Lösung von 1.2 g *p,p'*-Azophenol in 20 ccm 10-proz. Natronlauge wurde mit 3 g frisch destilliertem Dimethylsulfat geschüttelt, die entstandene orangegelbe Ausscheidung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Methanol umkristallisiert. orangegelbe Nadeln vom Schmp. 163°. Mischschmelzpunkt mit einem aus *p*-Nitro-anisol bereitetem *p,p'*-Azoanisol 161°.

Methylenglykol-methyl-[2-nitro-phenyl]-äther und Natrium-methylat²⁰⁾.

Die Lösung von 5 g Natrium in 75 ccm Methanol wurde mit 9 g Nitroäther III versetzt und 3 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit lieferte beim Aufarbeiten 2.2'-Azoxyanisol, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 81° schmolz.

Methylenglykol-methyl-[4-nitro-phenyl]-äther und Natrium-methylat.

Die Lösung von 6 g Natrium in 100 ccm Methanol wurde mit 6.1 g Nitroäther IIIa versetzt und 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Aus der erkalteten Reaktionsflüssigkeit schieden sich hellgelbe Krystalle ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus Methanol umkristallisiert wurden. Sie zeigten die für das 4.4'-Azoxyanisol charakteristische Erscheinung der flüssigen Krystalle: Schmp. 118°, Klärpunkt 133°. Aus der Mutterlauge konnte noch eine weitere Menge von 4.4'-Azoxyanisol erhalten werden.

¹⁹⁾ B. 8, 999 (1875).

²⁰⁾ Dieser Versuch wurde gemeinsam mit Hrn. Dr. E. Heck ausgeführt.