

## 94. Eine neue Synthese des Tetrakis-azobenzol (I)

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

von Paul Ruggli† und Ernst Iselin.

(15. II. 47)

In früheren Arbeiten haben *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*<sup>2)</sup> durch Kondensation von aromatischen Aminen mit aromatischen Nitrosoverbindungen in Gegenwart von Eisessig auxochromlose Polyazobenzole der p-Reihe dargestellt. In genannter Arbeit wurde auch eine Synthese des Tetrakis-azobenzols (I) beschrieben, in der von den Ausgangsmaterialien p-Dinitrosobenzol (II) und p-Amino-acetanilid über 6 Stufen der erwähnte Körper erhalten wurde. Im Bestreben, auf einem kürzeren Weg zum Tetrakis-azobenzol zu gelangen, kondensierten wir p-Dinitrosobenzol (II) mit p-Nitranilin und erhielten ein Gemisch von p,p'-Dinitro-disazobenzol (III) und p,p'-Dinitro-azo-azoxybenzol (IV), welches wir der Reduktion mit Natriumhydrogensulfid unterwarfen. Hierbei wurden die beiden Nitrogruppen zur Amino- und die Azoxygruppe zur Azostufe reduziert, während die beiden Azogruppen unverändert blieben. So erhielten wir aus dem Gemisch in einer Operation einheitliches p,p'-Diamino-disazobenzol (V), das seinerseits durch Kondensation mit Nitrosobenzol das gesuchte Tetrakis-azobenzol (I) ergibt.

Die Kondensation des frisch sublimierten p-Dinitrosobenzols (II) mit 2 Mol p-Nitranilin erfolgte in der Siedehitze mit Eisessig als Kondensationsmittel. Die Reaktion verlief auch hier analog den früheren Beobachtungen<sup>3)</sup>, indem die eine Nitrosogruppe mit der Aminogruppe des Nitranilins unter Wasserabspaltung eine Azogruppe bildete, die zweite Nitrosogruppe jedoch primär eine Aldol-Kondensation zur „Azo-hydrat-“ oder N-Oxy-hydrazo-Zwischenstufe (VI) einging, die dann durch weiteres Dinitrosobenzol zum Azoxykörper (IV) dehydriert wurde, wobei Dinitrosobenzol in Chinondioxim (VII) überging. Auf diese Weise erhielten wir p,p'-Dinitro-azo-azoxybenzol (IV), das allerdings mit p,p'-Dinitro-disazobenzol (III), welches bei der Kondensation stets mitentsteht, vermengt war. Versuche, die beiden bei der Kondensation entstehenden Körper zu trennen, führten nicht zum Ziel, da Azo- und Azoxykörper Mischkrystalle bilden können<sup>4)</sup>. In der Tat präsentiert sich unser zweimal aus der 50-fachen Menge Eisessig umgelöstes Gemisch in einheit-

<sup>1)</sup> 59. Mitt. Helv. **30**, 733 (1947) vorstehend.

<sup>2)</sup> Helv. **21**, 711 (1938).

<sup>3)</sup> Helv. **21**, 716 (1938), siehe auch Helv. **27**, 1374 (1944).

<sup>4)</sup> *A. Werner* und *E. Stiasny*, B. **32**, 3269 (1899).



Die Reduktion des Azo-azoxygemisches mit Natriumhydrogensulfid erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von *O. N. Witt* und *E. Kopetschny*<sup>1)</sup>. In Abweichung von den Angaben dieser Autoren darf bei der Reduktion unserer Nitrokörper nicht über 40° hinausgegangen werden, da sonst eine Azogruppe infolge durchgehender Hydrierung bis zur Aminostufe aufgespalten wird und p,p'-Diaminoazobenzol und p-Phenylen-diamin erhalten wird. Da das Diaminodisazobenzol (V) durch einfaches Umlösen nicht vom anhaftenden Schwefel befreit werden konnte, musste der Weg zur Reinigung über das Acetylderivat eingeschlagen werden. Durch kurzes Kochen einer Lösung des Rohproduktes in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid erhielten wir das schon früher in unserem Laboratorium dargestellte p,p'-Diacetamino-disazobenzol (IX), womit der Anschluss an die Arbeit von *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean* (l. c.) hergestellt wurde. Der weitere Verlauf der Synthese des Tetrakis-azobenzols (I) wurde nach den in jener Arbeit veröffentlichten Vorschriften, d. h. Verseifen mit alkoholischem Natriumhydroxyd zum Diamin und Kondensation desselben mit 2 Mol Nitrosobenzol, durchgeführt.

### Experimenteller Teil.

p-Dinitrosobenzol (II) stellten wir nach den in unserem Institut verbesserten Methoden von *J. L. Bridge*<sup>2)</sup> sowie von *R. Nietzki* und Mitarbeiter<sup>3)</sup> dar. Für die nachfolgend beschriebene Kondensation ist es notwendig, p-Dinitrosobenzol in sehr reinem Zustand zu verwenden. Die Reinigung geschah durch Sublimation im Vakuum nach den in einer früheren Arbeit erschienenen Angaben<sup>4)</sup>, doch arbeiteten wir, um die Gefahr der Verpuffung herabzusetzen, im Ölbad, das wir im Laufe von 2 Stunden bis 200° erhitzten.

p-Dinitrosobenzol und p-Nitranilin: p,p'-Dinitro-azo-azoxybenzol (IV) und p,p'-Dinitro-disazobenzol (III).

2 g sublimiertes, fein gepulvertes p-Dinitrosobenzol wurden in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Das Dinitrosobenzol löste sich dabei teilweise mit grüner Farbe auf. Dann wurden 5 g p-Nitranilin (d. i. 25% Überschuss) eingestreut und weiter am Sieden erhalten. Die Lösung färbte sich bald braun. Nach vier Stunden wurde unterbrochen und vom Ungelösten abfiltriert. Der Filtrückstand wog 1,1 g, daraus konnten durch Resublimation im Vakuum 0,55 g reines Dinitrosobenzol zurückgewonnen werden. Aus dem Filtrat fielen beim Stehen über Nacht 1,55 g eines braunen, krystallinen Pulvers aus, das abgesaugt und mit heissem Alkohol gewaschen wurde. Das Produkt ist zu der nachfolgend beschriebenen Reduktion zum Diaminodisazobenzol ohne weitere Reinigung verwendbar. Um es rein zu erhalten, haben wir es zweimal aus je 150 cm<sup>3</sup> Eisessig umgelöst, wobei das Produkt, besonders beim langsamen Abkühlen, in einheitlich aussehenden, langen braunen Nadeln vom Smp. 253—255° krystallisiert. Die Analyse zeigt jedoch, dass ein Gemisch von Azo-azoxy- mit weniger Disazo-körper vorliegt. Da die beiden Körper sich in der Löslichkeit nicht unterscheiden, führten Versuche zur Trennung zu keinem Resultat.

4,570; 3,954 mg Subst. gaben 9,535; 8,090 mg CO<sub>2</sub> und 1,298; 1,204 mg H<sub>2</sub>O

1,881 mg Subst. gaben 0,371 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 742 mm)

Dinitro-disazo	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> N <sub>6</sub>	Ber. C 57,45	H 3,19	N 22,34%
Dinitro-azo-azoxy	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	Ber. „ 55,10	„ 3,06	„ 21,43%
		Gef. „ 55,61; 55,80	„ 3,10; 3,41	„ 21,78%

<sup>1)</sup> B. **45**, 1134 (1912).

<sup>2)</sup> A. **277**, 85 (1893).

<sup>3)</sup> B. **21**, 429 (1888) sowie B. **20**, 615 (1887).

<sup>4)</sup> *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 724 (1938).

## Desoxydation des p,p'-Dinitro-azo-azoxybenzols (IV) zum Dinitro-disazobenzol (III).

1 g des Gemisches von p,p'-Dinitro-azo-azoxybenzol und p,p'-Dinitro-disazobenzol wurden in 12 cm<sup>3</sup> Pyridin heiss gelöst und nach Zugabe von 2 g Zinkstaub unter Stickstoffatmosphäre eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wurde unter Luftausschluss rasch durch eine Glasfilternutsche direkt in 12 cm<sup>3</sup> heisses Essigsäure-anhydrid filtriert und das Filtrat noch eine halbe Stunde gekocht. Beim Stehen über Nacht fielen 0,7 g eines rotbraunen Pulvers aus, zu dem durch Einengen der Mutterlauge noch weitere 0,2 g gewonnen werden konnten. Die Verbindung wurde aus 25 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Zusatz von 3 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol umgelöst und beim Erkalten in Form dunkelrotbrauner, verwachsener Nadelchen vom Smp. 252—253° erhalten. Zur Analyse wurde 5 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.

4,578 mg Subst. gaben 9,608 mg CO<sub>2</sub> und 1,320 mg H<sub>2</sub>O

1,846 mg Subst. gaben 0,316 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 743 mm)

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> Ber. C 57,45 H 3,19 N 22,34%

Gef. „ 57,23 „ 3,23 „ 22,12%

## Reduktion zum p,p'-Diamino-disazobenzol (V).

Da bei der Reduktion mit Natriumhydrogensulfid die Azoxygruppe zur Azogruppe reduziert wird, kann ohne weiteres das Gemisch verwendet werden.

4 g des Dinitro-azo-azoxy- und Dinitro-disazo-gemisches wurden in einer Mischung von 40 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol und 20 cm<sup>3</sup> Wasser stark aufgeschlämmt und auf einmal 20 cm<sup>3</sup> wässrige Natriumhydrogensulfidlösung, dargestellt durch Sättigen von 30-proz. Natronlauge mit Schwefelwasserstoff, zugegeben. Es trat sofort Reaktion unter Violettfärbung und Erwärmung bis auf 42° ein<sup>1)</sup>. Nach weiterem 1-stündigem Rühren wurde abgesaugt, der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Produkt wog 3,0 g und war noch mit Schwefel verunreinigt. Da es uns nicht gelang, durch Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln das Diamin rein zu erhalten, musste der Weg über die Acetylierung gewählt werden.

## Acetylierung zum p,p'-Diacetamino-disazobenzol (IX).

3,0 g des Rohproduktes aus der Reduktion wurden in 80 cm<sup>3</sup> Pyridin kalt gelöst und 20 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid zugesetzt. Die Lösung erwärmte sich bis 75° und wurde noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Dabei fiel ein orange-gelber Niederschlag aus. Abgesaugt und mit heissem Alkohol gewaschen, ergaben sich 3,2 g p,p'-Diacetamino-disazobenzol in nahezu reinem Zustand. Für die Analyse wurde das Produkt aus der hundertfachen Menge einer Mischung von Nitrobenzol und Eisessig im Verhältnis 1:1 umgelöst und in orangeroten Blättchen vom Smp. 325° erhalten. Analyse und Schmelzpunkt bewiesen die Identität mit dem in unserer Anstalt früher auf andern Wege dargestellten Körper (l. c.).

## Diamino-disazobenzol.

Die Verseifung des Diacetamino-disazobenzols erfolgte nach der Vorschrift von P. Ruggli und Ch. Petitjean durch Kochen mit 1,4-n. alkoholischer Natriumhydroxydlösung.

## Tetrakis-azobenzol (I).

Die Kondensation von Diamino-disazobenzol mit Nitrosobenzol führten wir analog der früher veröffentlichten Vorschrift (l. c.) aus, wobei wir die angegebenen Resultate bestätigen konnten.

## Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

<sup>1)</sup> Beim Sieden wurde eine Azogruppe total gespalten. Es entstand Diamino-azobenzol und p-Phenylendiamin.