

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

(60. Mitteilung¹) über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli † und Ernst Iselin.

(15. II. 47)

In früheren Arbeiten haben *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*²) 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 Natriumhydrogen-sulfid 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 Beobachtungen³), indem die eine Nitrosogruppe mit der Aminogruppe des Nitranilins unter Wasserabspaltung eine Azo-gruppe 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 Azoxy-körper Mischkrystalle bilden können⁴). In der Tat präsentiert sich unser zweimal aus der 50-fachen Menge Eisessig umgelöstes Gemisch in einheit-

¹) 59. Mitt. Helv. **30**, 733 (1947) vorstehend.

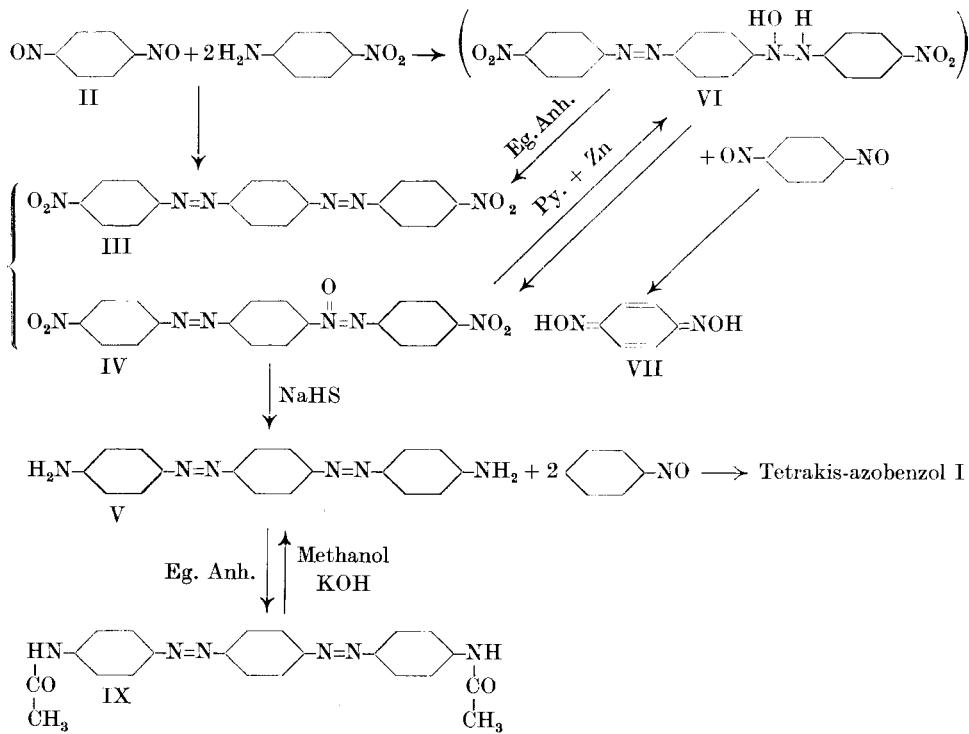
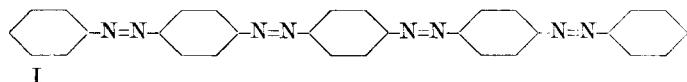
²) Helv. **21**, 711 (1938).

³) Helv. **21**, 716 (1938), siehe auch Helv. **27**, 1374 (1944).

⁴) *A. Werner* und *E. Stiasny*, B. **32**, 3269 (1899).

lichen, langen braunen Nadeln mit dem guten Smp. 253—255° und die Differenz in der Zusammensetzung zeigt sich lediglich in der Analyse am Mehrgehalt an Sauerstoff bezogen auf Dinitro-disazobenzol (III), wobei die Werte näher bei Dinitro-azo-azoxybenzol (IV) liegen. Zum Konstitutionsbeweis des Gemisches unterwarfen wir es der Hydrierung und erhielten nach zweistündigem Schütteln in Gegenwart von *Raney*-Katalysator die erwartete Menge an p-Phenylendiamin.

Kocht man eine Lösung des Gemisches in Pyridin mit Zinkstaub und saugt sofort unter Luftausschluss direkt in heißes Essigsäure-anhydrid ab, so gelingt es, die Azoxygruppe zu reduzieren und einheitliches p,p'-Dinitro-disazobenzol (III) zu erhalten. Das Behandeln mit Essigsäure-anhydrid ist notwendig, um aus der bei der milden Reduktion mit Pyridin und Zinkstab entstehenden „Azohydrat“-Zwischenstufe (VI) Wasser abzuspalten. Unterbleibt diese Behandlung, so bildet sich infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff in kurzer Zeit wieder die Azoxy-Stufe zurück. Das reine Dinitro-disazobenzol krystallisiert in rotbraunen Nadelchen vom Smp. 252—253°.



Die Reduktion des Azo-azoxygemisches mit Natriumhydrogen-sulfid erfolgte in Anlehnung an die Arbeiten von *O. N. Witt* und *E. Kopetschny*¹⁾. 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'-Diamino-azobenzol und p-Phenylendiamin erhalten wird. Da das Diamino-disazobenzol (V) durch einfaches Umlösen nicht vom anhaftenden Schwefel befreit werden konnte, musste der Weg zur Reinigung über das Acetyl derivat 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*²⁾ sowie von *R. Nietzki* und Mitarbeiter³⁾ 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 Angaben⁴⁾, 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 cm³ 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 Filterrückstand 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 Diamino-disazobenzol ohne weitere Reinigung verwendbar. Um es rein zu erhalten, haben wir es zweimal aus je 150 cm³ Eisessig umgelöst, wobei das Produkt, besonders beim langsamen Abkühlen, in einheitlich ausscheidenden, 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 CO₂ und 1,298; 1,204 mg H₂O
1,881 mg Subst. gaben 0,371 cm³ N₂ (22°, 742 mm)

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

¹⁾ B. 45, 1134 (1912). ²⁾ A. 277, 85 (1893).

³⁾ B. 21, 429 (1888) sowie B. 20, 615 (1887).

⁴⁾ P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. 21, 724 (1938).

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

1 g des Gemisches von p,p'-Dinitro-azo-azoxobenzol und p,p'-Dinitro-disazobenzol wurden in 12 cm³ 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 cm³ 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 cm³ Eisessig unter Zusatz von 3 cm³ 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 CO₂ und 1,320 mg H₂O

1,846 mg Subst. gaben 0,316 cm³ N₂ (22°, 743 mm)

C₁₈H₁₂O₄N₆ 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-azoxo- und Dinitro-disazo-gemisches wurden in einer Mischung von 40 cm³ 96-proz. Alkohol und 20 cm³ Wasser stark aufgeschlämmt und auf einmal 20 cm³ wässrige Natriumhydrogensulfidlösung, dargestellt durch Sättigen von 30-proz. Natronlauge mit Schwefelwasserstoff, zugegeben. Es trat sofort Reaktion unter Violettfärbung und Erwärmung bis auf 42° ein¹⁾. 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 cm³ Pyridin kalt gelöst und 20 cm³ Essigsäure-anhydrid zugesetzt. Die Lösung erwärme sich bis 73° 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 orangerothen Blättchen vom Smp. 325° erhalten. Analyse und Schmelzpunkt bewiesen die Identität mit dem in unserer Anstalt früher auf andeinem 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 Natriumhydroxyd-Lösung.

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.

¹⁾ Beim Sieden wurde eine Azogruppe total gespalten. Es entstand Diaminoazobenzol und p-Phenyldiamin.