

den kann, wofern diese auf der Wirkung des molekularen Feldes beruht (Gl.16).

IV. 1) Formänderungen der Teilchen bei konstantem Volumen haben sowohl im Bereich $d \ll \lambda$ als $d \sim \lambda$ geringen Einfluss auf die Streuintensität.

2) Bei homogener Quellung der Teilchen ist im Bereich $d \ll \lambda$ keine Änderung, für $d \sim \lambda$ Abnahme der Intensität zu erwarten.

3) Es wird die Mischungsformel für den Depolarisationsgrad eines Systems angegeben, welches aus zwei Arten streuender Teilchen besteht (Gl. 20). Diese Formel kann zur Berücksichtigung der Eigenstreuung des Lösungsmittels Verwendung finden.

Hallerianum Bern
(Physiologisches Institut der Universität).

93. Über Reduktions-Reaktionen des p-Dinitro-benzols

von Ilse Antener.

(27. V. 38.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass Ketone und Aldehyde mit Dinitrobenzolen in Gegenwart von Natronlauge intensiv rote bis violette Farbtöne liefern. Bei Überschuss von Keton oder Aldehyd wurden rein violette Farbtöne erhalten. In gleicher Weise reagieren auch direkt reduzierende Zuckerarten sowie Arabinose und Xylose. Ascorbinsäure liefert wie die Zucker violette Farbtöne. Es wurde damals die Vermutung ausgesprochen, dass diese Färbungen der Reduktion des Dinitrobenzols im alkalischen Medium zuzuschreiben seien.

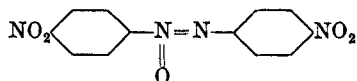
Zur Abklärung dieser Frage wurden zunächst die Reduktionsprodukte von p-Dinitrobenzol mit Methanol und metallischem Natrium zu fassen versucht.

Im alkalischen Medium werden Nitrokörper bekanntlich zu Azoxykörpern reduziert. Es bilden sich primär Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen, welche sich jedoch zu Azoxykörpern kondensieren. Diese Kondensation verläuft schneller als die weitere Reduktion. Nach Gattermann²⁾ lässt sich Nitrobenzol durch Reduktion mit Methylalkoholat zu Azoxybenzol reduzieren. Verläuft die Reduktion von p-Dinitrobenzol in ähnlicher Weise, so müsste man zum p,p'-Dinitro-azoxybenzol gelangen, wobei indessen zum vorneherein mit einer Störung durch die zweite Nitrogruppe zu rechnen war.

¹⁾ Mitt. 28 (1937).

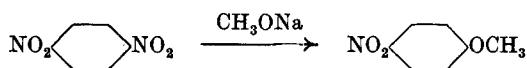
²⁾ Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, IX. Aufl., 1909.

Arbeitsweise: Zu 20 g Methylalkohol gibt man 2 g metallisches Natrium. Nach erfolgter Lösung trägt man 3 g p-Dinitrobenzol in die Lösung ein. Die Mischung wird 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird der Alkohol fast vollständig abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Nach einigem Stehen wurde abfiltriert, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und hierauf in heissem Alkohol gelöst. Es krystallisierte eine gelborange gefärbte Substanz in Nadeln aus. Diese wurde abfiltriert und mit heissem Alkohol weiter umkrystallisiert, bis sie einen Smp. von 119° zeigte. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wurde weiter eingedampft. Beim Erkalten krystallisierte eine gelblich-weiße Verbindung aus, die sich aber als nicht einheitlich erwies. Denn unter dem Mikroskop unterscheidet man deutlich ein Gemisch von zwei verschiedenen Körpern. Durch Umkrystallisation lassen sich diese beiden Körper nur schwer voneinander trennen. Weit besser gelingt die Trennung durch Destillation mit Wasserdampf. Mit Wasserdampf flüchtig ist ein farbloser, wasserunlöslicher Körper, der nach Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 53° zeigte. Zurück blieb noch wenig der gelborange gefärbten Substanz, welche nach Umkrystallisieren aus heissem Alkohol den Smp. von 119° besass und sich als identisch mit dem aus der ersten Krystallisation erhaltenen Körper erwies. Wenn die Reaktion analog der Reduktion von Nitrobenzol verlaufen wäre, so hätte man als Reaktionsprodukt p,p'-Dinitro-azoxybenzol erhalten sollen.

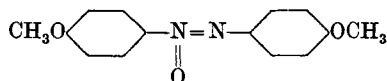


Diese Verbindung besitzt aber den Smp. 211°. Auch die Elementaranalyse des Körpers vom Smp. 119° stimmt nicht mit p,p'-Dinitro-azoxybenzol überein. Um diese Verbindung kann es sich also nicht handeln, ebensowenig um p,p'-Dinitroso-azoxybenzol. Vielmehr war zu berücksichtigen, dass Nitrogruppen in Polynitroverbindungen (o- oder p-Stellung ist Bedingung) beim Erhitzen mit Natriummethylat durch —OCH₃ Gruppen ersetzt werden können¹⁾.

Im einfachsten Falle:



Unter dieser Annahme war an die Entstehung eines Körpers von folgender Formel, also an p-Azoxy-anisol zu denken:



¹⁾ Karrer, Lehrb. d. org. Chemie, 3. Aufl., S. 412 (1931).

*Skraup*¹⁾ verwendet zur Darstellung von p-Nitro-anisol p-Nitro-phenol, Kalilauge, Methanol und Methyljodid. Diese Substanzen werden bei 100° im Rohr erhitzt. Das Produkt krystallisiert in grossen, rhombischen Säulen.

Reduktion des p-Dinitrobenzols durch Traubenzucker.

Dass Pikrinsäure durch Traubenzucker in alkalischem Medium reduziert wird, ist schon lange bekannt. Diese Reaktion dient unter anderem zur analytischen Bestimmung von Traubenzucker in Blut und Harn mit dem Pikrosacharimeter „Rapid“ und bildet die Grundlage für die von *Lewis* und *Benedikt*²⁾ ausgearbeitete und inzwischen verschiedentlich modifizierte Methode zur Traubenzuckerbestimmung. Zweck der nachfolgend beschriebenen Versuche war die Prüfung des Verhaltens der drei Dinitrobenzole gegenüber Traubenzucker ebenfalls im alkalischen Medium. Hierbei konnte zunächst festgestellt werden, dass alle drei Isomeren reagierten. Durch Nebenreaktionen am wenigsten gestört erwies sich jedoch der Reaktionsverlauf beim p-Dinitrobenzol, mit welchem die folgenden Versuche durchgeführt wurden:

I. Versuch.

Man löste 0,01 Mol (= 1,68 g) p-Dinitrobenzol in 350 cm³ 96-proz. Alkohol. Zu dieser Lösung werden 2 g Natriumhydroxyd, in 25 cm³ Wasser gelöst, hinzugegossen. Zu dieser Mischung giesst man unter ständigem Rühren eine Lösung von 0,01 Mol (= 3,36 g) Glucose. Beim Eingiessen der Lösung entsteht eine grüne Farbe. Zu gleicher Zeit wurde eine Lösung von 1,68 g p-Dinitrobenzol in 350 cm³ Alkohol und 2 g Natriumhydroxyd, in 25 cm³ Wasser gelöst, als Kontrolle angesetzt, und zwar deshalb, weil p,p'-Dinitro-azoxybenzol durch Kochen in 10-proz. Natronlauge am Rückflusskühler dargestellt werden kann. Kontroll- und Reaktionslösung stellt man in ein Wasserbad von 50° und lässt sie fünf Minuten darin stehen. Bei der Kontrolllösung ändert sich die gelbe Farbe in keiner Weise, beim Reaktionsprodukt dagegen schlägt die grüne Farbe in Rot um. Diese Lösung wird nun direkt mit Wasser auf 4—5 Liter verdünnt und 24—48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein rötlich-gelber Niederschlag gebildet, welcher abgenutscht und nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet wird. Dann wird der Rückstand am Rückflusskühler in Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisiert ein Körper in Form von roten Nadeln aus. Dieser wird in Alkohol weiter umkrystallisiert bis zum Smp. 200°. Die Elementaranalyse zeigte für p, p'-Dinitro-azoxybenzol stimmende Werte:

| | | | |
|-------------------|--------------|--------|----------|
| $C_{12}H_8O_5N_4$ | Ber. C 50,00 | H 2,77 | N 19,40% |
| | Gef. „ 49,98 | „ 3,04 | „ 19,75% |

¹⁾ M. 6, 76 (1886).

²⁾ *Lewis* and *Benedikt*, J. Biol. Chem. 20, 61 (1915).

II. Versuch.

Es wurde genau gleich gearbeitet wie bei Versuch I mit dem einzigen Unterschied, dass man das Reaktionsprodukt nach dem Stehen im Wasserbade bei 50°, bei gewöhnlicher Temperatur 30 Minuten stehen lässt. Dann wird in gleicher Weise auf fünf Liter verdünnt, wieder 24 Stunden stehen gelassen und der entstandene Niederschlag abgenutscht und getrocknet. Er löst sich aber ziemlich schwer in Alkohol. Als Lösungsmittel eignet sich besser heisses Aceton, in welchem der rote Körper bis zum Smp. 220° umkrystallisiert wurde.

Nach Schmelzpunkt und andern Eigenschaften muss es sich bei diesem Körper um p, p'-Dinitro-azobenzol handeln. Die nachfolgenden Analysenwerte bestätigen diese Annahme.

| | | | |
|--|---------------------|-------------|----------|
| C ₁₂ H ₈ O ₅ N ₄ | Ber. C 52,94 | H 2,94 | N 20,59% |
| | Gef. „ 52,33; 53,33 | „ 3,0; 2,96 | „ 20,25% |

Die gleiche Verbindung ist von *Laurent* und *Gerhardt*¹⁾ durch Nitrieren von Azobenzol mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden. Zur Bestätigung, dass es sich wirklich um diese Verbindung handelte, wurde sie mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren versucht, wobei die Bildung von p-Phenylendiamin zu erwarten war. In der Tat zeigte die durch Reduktion erhaltene Verbindung alle für p-Phenylendiamin charakteristischen Eigenschaften. Analog wie bei Traubenzucker wurden auch bei Aceton die mit m-Dinitrobenzol erhaltenen, violett gefärbten Produkte zu fassen versucht. Beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur und bei nachheriger Verdünnung mit Wasser fielen braune, schmierige Produkte aus, welche über 300° erhitzt noch nicht schmolzen. Ebenfalls braune Produkte fielen beim Versetzen der Reaktionslösung mit Säure aus. Auch ein Ausschütteln der violett gefärbten Produkte mit verschiedenen Lösungsmitteln oder Eindampfen im Vakuum und Arbeiten bei tiefer Temperatur blieben erfolglos. Die Frage, ob es sich bei Aceton ebenfalls wie beim Traubenzucker um eine Reduktion des Dinitrobenzols handle, oder ob eine Additionsverbindung zwischen Aceton und Dinitrobenzol in Frage käme (z. B. wie s-Trinitrobenzol und Stilben) muss demnach vorläufig dahingestellt bleiben.

Festgestellt bleibt, dass p-Dinitrobenzol durch Traubenzucker im alkalischen Medium zu p, p'-Dinitro-azoxybenzol und p, p'-Dinitro-azobenzol reduziert wird.

Herrn Prof. Dr. *J. Werder*, Sektionschef am Eidg. Gesundheitsamt, danke ich für seine gütige Hilfe bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Bern, Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes.

¹⁾ *Beilstein*, Hdb. Bd. 4, S. 1351.