dann zur Trennung von kleinen Mengen Carbanilid 4 mal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Nach der dritten Krystallisation war der Smp. 209—210° korr. erreicht, der sich nicht weiter änderte. Farblose Nadeln, in Benzin und Benzol auch in der Hitze schwer löslich.

Es wurden nun die Bis-Phenylurethane der zwei stereoisomeren Cyclo-pentan-1,2-diole ganz analog hergestellt und gereinigt. Das Derivat aus dem cis-Glycol[1]) zeigte einen Smp. 209—211° korr. und gab mit dem oben erhaltenen gleichhoch schmelzenden keine Schmelzpunkt-Depression. Das Derivat des trans-Glycols[2]) schmolz hingegen erst bei 223—224° korr. und die Mischprobe mit dem aus Reduktinsäure erhaltenen, sowie dem synthetischen cis-Derivat verflüssigte sich schon unter 200°.

Alle Schmelzpunkte sind mit dem *Reichert*-Mikroskop ausgeführt. Die Analysen verdanken wir den Herren Dr. *M. Furter*, *H. Hösli* und Frl. *T. Ziegler*.

Zürich, Institut für allgemeine und analytische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule.

42. Über die Darstellung von m,m'-Diamino-azobenzol, m,m'-Dioxy-azobenzol und analogen Verbindungen

(14. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte[3])

von **Paul Ruggli** und **M. Hinovker.**

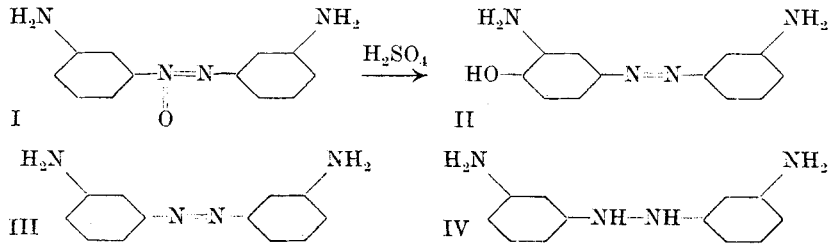
(15. II. 34.)

Für unsere Versuche über die Darstellung von o,o'-Trisazofarbstoffen, die in einer folgenden Mitteilung beschrieben werden, brauchten wir grössere Mengen m,m'-Diamino-azobenzol (III) und m,m'-Dioxy-azobenzol (XIII). Die erstgenannte Diaminoverbindung, welche in der älteren Literatur als m-Azo-anilin bezeichnet wird, ist nach verschiedenen Verfahren[4]) erhalten worden; zur präparativen Gewinnung kommt aber wohl nur die alkalische Reduktion des m-Nitranilins in Betracht.

Diese Reduktion ist schon von vielen Forschern ausgeführt worden; sie kann z. B. nach *E. Noelting* und *E. Fourneaux*[5]) so erfolgen, dass man m-Nitranilin in kochender etwa 10-proz. wässriger

[1]) *Godchot, Taboury*, Bl. [4] **13**, 539 (1913).
[2]) *Meiser*, B. **32**, 2050 (1899).
[3]) 13. Mitteilung, Helv. **16**, 873 (1933).
[4]) Die Literatur ist in *Beilstein*'s Handbuch, 4. Aufl., **16**, 305, zusammengefasst.
[5]) B. **30**, 2934, 2938 (1897).

Natronlauge mit Zinkstaub[1]) bis zur Azoxystufe reduziert; dann wird der Niederschlag in alkoholischer Lösung bzw. Suspension mit Kalilauge und frischem Zinkstaub bis zur annähernden Farblosigkeit weiter gekocht. Aus dem zinkhaltigen Bodensatz extrahiert man die organische Substanz mit viel Alkohol, dampft ein und fällt mit Wasser. Aber selbst durch Umkrystallisieren wird der Azokörper nicht rein; er muss vielmehr nach Meinung der Autoren von beigemengter Azoxyverbindung (I) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure befreit werden, wobei sich der Azoxykörper in den Oxy-(diamino-)-azokörper (II) umlagert, der durch seine Löslichkeit in Alkali abgetrennt werden kann.



Wir erhielten nach diesem Verfahren 50—60% an rohem Azokörper (III). Die Verunreinigung, auf die alle Autoren hinweisen, kann aber schwerlich aus Azoxykörper bestehen, da die Reduktion nach Vorschrift fortgesetzt wird, bis die Flüssigkeit „fast farblos" ist. Wie weiter unten gezeigt wird, besteht die Verunreinigung vielmehr aus Diamino-hydrazobenzol (IV), das besser auf andere Weise entfernt wird. Auch erfordert die Extraktion sehr grosse Mengen Alkohol bzw. langdauernde Behandlung im *Soxhlet*-Apparat, was wieder mit der Anwesenheit der sehr schwer löslichen Hydrazoverbindung zusammenhängt.

Erwähnt sei noch, dass nach der ersten Reduktionsphase der abgesaugte Niederschlag von Zinkstaub und Azoxykörper feucht gehalten werden musste, da er sonst auf der Nutsche fast jedesmal ins Glimmen kam und einmal sogar mit lebhafter Stichflamme verbrannte. Bei der zweiten Reduktionsphase in alkoholischer Lösung zeigte ein Parallelversuch, dass die Reduktion mit Kalilauge — entsprechend der Vorschrift — viel glatter verläuft als mit Natronlauge, eine Tatsache, die auch schon bei Reduktionen mit alkoholischem Alkali ohne Zinkstaub beobachtet worden ist[2]).

Glatter und rascher verläuft die Elektroreduktion des m-Nitranilins nach *K. Elbs* und *W. Kirsch*[3]), bei welcher bisher nur Diamino-azo- und Diamino-hydrazobenzol isoliert wurden. Die Forscher geben an, dass bei Anwendung einer bestimmten Strom-

[1]) *R. Meldola* und *E. R. Andrews* führten diese Reduktion schon vorher mit Alkalistannit aus, Soc. **69**, 7 (1896); ebenso verfuhren später *H. Goldschmidt* und *M. Eckardt*, Z. physikal. Ch. **56**, 413 (1906).

[2]) *C. A. Lobry de Bruyn*, B. **26**, 270 (1893).

[3]) J. pr. [2] **67**, 265 (1903).

menge sogleich der reine Azokörper erhalten werde; später schreibt dagegen *K. Elbs*[1]) wieder die Reinigung durch Erhitzen mit Schwefelsäure vor.

Bei dieser Arbeitsweise, einschliesslich der Reinigung mit Schwefelsäure, erhielten wir den Azokörper in prachtvollen goldgelben Nadeln, die aber auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol einen zu tiefen und unscharfen Schmelzpunkt zeigten (ca. 139° statt 156°). Trotzdem wurde durch Diazotieren und Verkochen richtig schmelzendes Dioxy-azobenzol erhalten. Auch das Acetyl- und Benzoylderivat der Diaminoverbindung zeigten richtige Schmelzpunkte, gaben aber nach Verseifung wieder die niedrig schmelzenden Präparate zurück. Hingegen erhöht Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt sprunghaft auf 152°. Auch *R. Meldola* und *E. R. Andrews*[2]) betonen die Schwierigkeit der Reinigung und führen sie auf hartnäckig anhaftende Spuren Lösungsmittel zurück. Durch einen umständlichen Reinigungsprozess und Trocknen bei 120° erreichten sie den Smp. 150—151°. Wir fanden dann, dass der höchste Smp. 156° leicht erreicht wird, wenn man aus Xylol in Gegenwart von wenig Bleidioxyd umkrystallisiert, wodurch die beigemischte Hydrazoverbindung oxydiert wird.

Was also die Reinigung mit Schwefelsäure betrifft, so handelt es sich auch beim Produkt der Elektroreduktion nicht um Entfernung eines Azoxykörpers, sondern um Entfernung der beigemengten Hydrazoverbindung, zumal nach der Vorschrift ganz eindeutig überreduziert wird; auch konnten wir bei der Reinigung des rohen Diamino-azobenzols niemals das Umlagerungsprodukt des Azoxykörpers, nämlich Oxy-diamino-azobenzol (II) auffinden.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Angabe von *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt*[3]), wonach Diamino-hydrazobenzol (IV) beim Lösen in 100° warmer Schwefelsäure weder umgelagert noch sulfoniert, sondern zum Azokörper oxydiert werde. Diese Reaktion ist in Wirklichkeit für den Erfolg der genannten Reinigungsoperation verantwortlich, verläuft aber anders als bisher angenommen wurde. Zunächst ist dazu zu bemerken, dass reines Diamino-hydrazobenzol schon beim Eintragen in konz. Schwefelsäure von Zimmertemperatur leichte Verpuffungen zeigt. Indem wir diese Verpuffungen auch beim Eintragen von rohem, d. h. hydrazo-haltigem Diamino-azobenzol gelegentlich beobachteten, wurden wir auf die Natur der Verunreinigung als Hydrazokörper aufmerksam[4]).

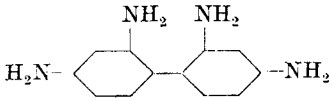
[1]) *K. Elbs*, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl., S. 103, Halle 1911.

[2]) Soc. **69**, 10, 11 (1896).

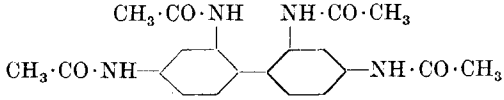
[3]) J. pr. [2] **66**, 565 (1902).

[4]) Die Angabe von *F. Buchner* sollte hiernach geändert werden; vgl. J. pr. [2] **80**, 363 (1909); auch in den „Übungsbeispielen" von *K. Elbs*, S. 103, wiedergegeben.

Wenn man nun die Lösung von Diamino-hydrazobenzol in Schwefelsäure erhitzt und nach Erkalten aufarbeitet, erhält man neben Verkohlungsprodukten eine Substanz, die nach ihrem Schmelzpunkt zunächst wohl Ähnlichkeit mit dem Azokörper zeigt, sich aber nach Reinigung als das entsprechende, bereits bekannte „Benzidin", nämlich 2,4,2′,4′-Tetra-amino-diphenyl (V) erweist, welches in freier Form wie auch als Tetra-acetylverbindung (VI) isoliert wurde.



V



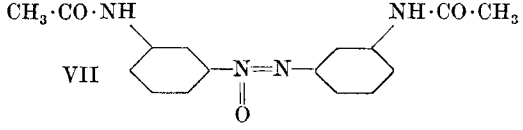
VI

Diese Erfahrungen veranlassten uns, alle Reduktionsstufen erneut zu studieren, die Produkte in grösseren Mengen rein zu isolieren und einige neue Derivate herzustellen, deren Kenntnis auch für unsere weiteren Arbeiten erwünscht war.

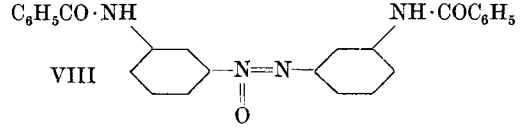
m,m′-Diamino-azoxybenzol (I).

Am leichtesten ist die Azoxyverbindung rein zu erhalten, die bisher noch nicht durch Elektroreduktion hergestellt wurde. Sie entsteht glatt, wenn die Reaktion nach Verbrauch von ¾ der Strommenge unterbrochen wird, welche zur Erreichung der Azostufe notwendig wäre. Die recht schwerlösliche Substanz scheidet sich dann nahezu rein in gelben flachen Prismen ab und braucht nur einmal umkrystallisiert zu werden.

Das Di-acetylderivat (VII) stimmt mit den Angaben von *Meldola* und *Andrews*[1]) überein. Das Dibenzoylderivat (VIII) (Smp. 247°) weicht jedoch von den älteren Angaben von *Mixter*[2]) ab, der einen Smp. gegen 272° angibt.



VII



VIII

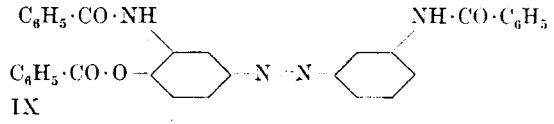
[1]) Soc. **69**, 8 (1896).

[2]) Am. **5**, 5 (1883). *Mixter* erhielt die Substanz durch Reduktion von m-Nitrobenzanilid.

Umlagerung von m, m'-Diamino-azoxybenzol in Oxy-diamino-azobenzol (II).

Wie *O. Wallach*[1]) zuerst gefunden hat, kann sich gewöhnliches Azoxybenzol beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in p-Oxy-azobenzol umlagern; ausserdem entsteht Azobenzol. *E. Bamberger*[2]) fand daneben geringe Mengen o-Oxy-azobenzol. Vom Diamino-azoxybenzol geben *E. Noelting* und *E. Fourneaux*[3]) kurz an, dass *Rosenstiehl* und *Noelting* nach unveröffentlichten Versuchen durch Einwirkung von Schwefelsäure (ohne Angabe der Bedingungen) zwei „Oxyazo-aniline" (para und ortho) isolierten. Die letzteren Autoren haben auch das Rouge de St. Denis[4]) aus Diamino-azoxy-benzol durch Tetrazotieren und Kuppeln mit 2 Mol 1-Naphtol-4-sulfosäure dargestellt und geben an, dass es durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einen wertvolleren Oxyazo-Farbstoff übergeht[5]).

Auch wir untersuchten die Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf reines m, m'-Diamino-azoxybenzol und konnten aus dem Reaktionsprodukt auf Grund verschiedener Löslichkeit in Benzol zwei Substanzen isolieren. Das Hauptprodukt soll in Analogie zu früheren Ergebnissen als p-Oxy-m, m'-diamino-azobenzol (II) formuliert werden; es wurde durch sein Tri-benzoylderivat (IX) und ein Tri-acetylderivat näher gekennzeichnet.



IX

m, m'-Diamino-hydrazobenzol (IV).

Die Hydrazoverbindung wird ebenfalls sehr leicht erhalten, indem man die Elektrolyse über die Azostufe hinausführt, und zwar mit $^5/_4$ der für die Erreichung der Azostufe gebräuchlichen Strommenge; die Ausbeute beträgt 90%. Die in der Literatur beschriebenen Produkte[6]) waren nur gewaschen, anscheinend nicht analysiert und offenbar nicht ganz rein, da der Schmelzpunkt unscharf bei 152° liegen soll. Wir fanden schon beim Rohprodukt höhere Schmelzpunkte, nach Umkrystallisieren aus Xylol den Smp. 169°, welcher auch besser in die folgende Parallele passt.

Azoxybenzol . .	36°	m, m'-Diamino-azoxy-benzol . .	150°
Azobenzol . . .	68°	m, m'-Diamino-azobenzol . . .	156°
Hydrazobenzol .	126°	m, m'-Diamino-hydrazobenzol .	169°

[1]) *O. Wallach* und *L. Belli*, B. **13**, 525 (1880); *O. Wallach* und *L. Kiepenheuer*, B. **14**, 2617 (1881). Weitere Beispiele vgl. bei *H. Wilsing*, A. **215**, 228 (1882); *H. Limpricht*, B. **18**, 1405 (1885); *H. Klinger* und *R. Pitschke*, B. **18**, 2552 (1885); *E. Noelting* und *E. Fourneaux*, B. **30**, 2935 (1897); *K. Elbs* und *B. Schwarz*, J. pr. [2] **63**, 567 (1901).

[2]) B. **33**, 3192 (1900).

[3]) B. **30**, 2935 (1897).

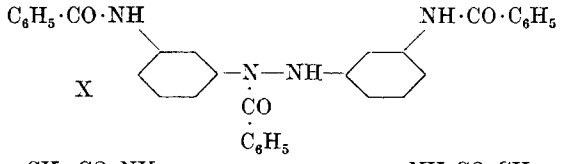
[4]) *Schultz'* Farbstofftabellen, 7. Aufl. Nr. 333; dieses Produkt ist ein Methyl-homologes des ursprünglichen Farbstoffs.

[5]) D.R.P. 44045, 56456; Frdl. **3**, 732.

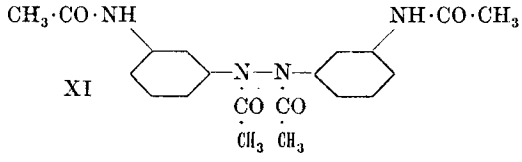
[6]) *K. Elbs* und *O. Kopp*, Z. El. Ch. **5**, 110 (1898); *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt*, J. pr. [2] **66**, 561 (1902); *Wülfing*, D.R.P. 100233, Frdl. **5**, 262.

Auf das Verhalten gegen Schwefelsäure wurde schon oben hingewiesen. Mit Salzsäure erhält man bei vorsichtiger Einwirkung ein normales Chlorhydrat, das sich beim Stehen an der Luft allmählich zum Chlorhydrat des Diamino-azobenzols oxydiert. Kocht man aber mit Salzsäure, so tritt Benzidin-Umlagerung ein und man erhält das Chlorhydrat des 2,4,2′,4′-Tetraamino-diphenyls [1]) (V).

Die alkalische Benzoylierung des Diamino-hydrazobenzols führte zu einem Tri-benzoylderivat (X).



X



XI

Bezüglich der Acetylierung sei vorausgeschickt, dass gewöhnliches Hydrazobenzol mit Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ein Mono-acetylderivat[2]), bei mehrstündigem Kochen ein N,N′-Di-acetylderivat[3]) bildet. In unserem Falle, beim Diamino-hydrazobenzol, kann die Acetylierung als „saure Reaktion" je nach den Bedingungen mit oder ohne Benzidin-Umlagerung verlaufen. Durch Kochen mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid erhielten *Elbs* und *Wohlfahrt*[4]) unter Umlagerung das Tetra-acetylderivat des 2,4,2′,4′-Tetra-amino-diphenyls (VI), was wir bestätigen können. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhielten wir hingegen ohne Umlagerung das Tetra-acetylderivat (XI) des unveränderten Diamino-hydrazobenzols. Da hier auch die Hydrazogruppe acetyliert ist, erleidet die Substanz beim Erhitzen nicht mehr die Disproportionierung der Hydrazokörper. Ihre Struktur geht daraus hervor, dass bei kurzer alkalischer Teilverseifung nur die Acetylgruppen der Mittelgruppe abgespalten werden. Das zunächst resultierende Di-acetamino-hydrazobenzol oxydiert sich dann zum bekannten m,m′-Di-acetamino-azobenzol. Die saure Verseifung des Tetra-acetyl-diamino-hydrazobenzols führt natürlich unter Benzidin-Umlagerung zum Chlorhydrat des 2,4,2′,4′-Tetra-amino-diphenyls (V).

[1]) *K. Elbs* und *O. Kopp*, Z. El. Ch. **5**, 111 (1898); *K. Elbs* und *Th. Wohlfahrt*, J. pr. [2] **66**, 561 (1902).

[2]) *D. Stein*, B. **17**, 380 (1884).

[3]) *H. Schmidt* und *G. Schulz*, A. **207**, 327 (1881).

[4]) J. pr. [2] **66**, 561—563 (1902).

Oxydation des Diamino-hydrazobenzols zu Diamino-azobenzol.

Der trockene Hydrazokörper ist beständig gegen Luftsauerstoff. Ein Präparat, das in verkorkter Flasche im Dunkeln aufbewahrt wurde, war nach sechs Monaten unverändert.

Die Oxydation wurde von uns eingehend untersucht in der Absicht, aus dem leicht rein zu erhaltenden Hydrazokörper den reinen Azokörper darzustellen. Nach *K. Elbs* und *O. Kopp*[1]) verläuft die Oxydation in feuchtem oder gelöstem Zustande zwar ziemlich rasch, aber „weder vollständig noch glatt, da immer etwas Verharzung dabei eintritt."

Wir fanden, dass die Oxydation mit Luft in Alkohol zwar gute Ausbeuten liefert, aber äusserst langsam verläuft, was teilweise auf der grossen Schwerlöslichkeit der Hydrazoverbindung auch in kochendem Alkohol beruht. 0,5 g gingen in 50 cm³ kochendem Alkohol unter Zusatz von wenig Natronlauge erst nach fünfstündigem Kochen unter Durchsaugen von Luft in Lösung und gaben dann fast quantitativ den Azokörper.

Verwendet man aber ein Oxydationsmittel wie Quecksilberoxyd oder besser Bleidioxyd, so erreicht man in Alkohol oder viel günstiger in einem guten Lösungsmittel wie heissem Xylol eine sofortige glatte Oxydation zu reinem Diamino-azobenzol, das beim Erkalten auskrystallisiert. Diese Methode eignet sich natürlich auch zur Reinigung hydrazo-haltiger Präparate von Diamino-azobenzol.

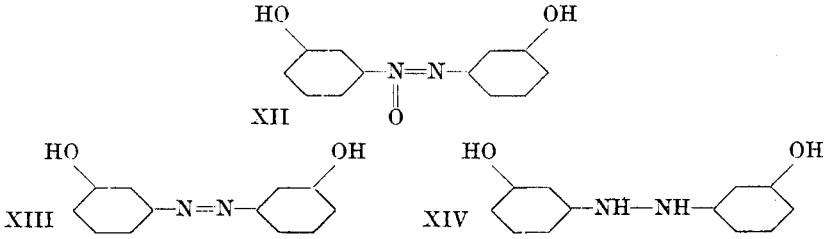
Disproportionierung. Bei einem Versuch, das Diamino-hydrazobenzol aus kochendem Nitrobenzol umzukrystallisieren, färbte sich die Lösung erst braun, dann dunkel, und nach 5 bis 10 Minuten wurden nach Erkalten neben etwas Schmiere die orangegelben Nadeln der Azoverbindung erhalten. Es handelt sich hier keineswegs um eine oxydierende Wirkung des Nitrobenzols, die in andern Fällen wohl bekannt ist, sondern um die bekannte Disproportionierung der Hydrazokörper durch Erhitzen, wobei der Amin-Anteil im vorliegenden Falle allerdings verharzt. Die Ausbeute beträgt daher erwartungsgemäss 40 bis 50%. Die Reaktion erfordert hier eine Temperatur von mindestens 195°[2]), kann also auch beim Kochen mit Trichlorbenzol (Sdp. 207°) in 5 bis 10 Minuten ausgeführt werden. Sie verläuft auch beim Schmelzen, allerdings unter starker Harzbildung. Anderseits unterbleibt sie beim Kochen mit Anilin (Sdp. 184°) oder beim Kochen mit Nitrobenzol im Vakuum (Sdp. etwa 100°).

[1]) Z. El. Ch. **5**, 111 (1898).

[2]) Auch die Disproportionierung des gewöhnlichen Hydrazobenzols erfolgt bei ungefähr dieser Temperatur.

m,m'-Diamino-azobenzol (III).

Die praktische Darstellung des Diamino-azobenzols verläuft jetzt am besten so, dass man die Elektroreduktion nach *Elbs* bis zur Azostufe bzw. nach Vorschrift etwas darüber hinaus vornimmt. Die einzige Verunreinigung besteht dann in einem Gehalt an Hydrazoverbindung, der auf zwei Arten beseitigt werden kann: 1) durch Umkrystallisieren aus heissem Xylol unter Zusatz von etwas Bleidioxyd, welches die Hydrazoverbindung oxydiert, oder 2) durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol unter 5 bis 10 Minuten langem Kochen, wodurch die Hydrazoverbindung disproportioniert wird. Die erstere Methode ist vorzuziehen. Die Gesamtausbeute an Diamino-azobenzol beträgt 80% Rohprodukt oder 75% reine Substanz. Goldorange Nadeln vom Smp. 156°.



m,m'-Dioxy-azobenzol (XIII) *und analoge Verbindungen.*

Diese in der älteren Literatur als m-Azophenol bezeichnete Substanz kann aus dem oben beschriebenen Diamino-azobenzol (III) durch Diazotieren und Verkochen mit Schwefelsäure gewonnen werden[1]). Die Ausbeute betrug aber beim Arbeiten nach Vorschrift in vielen Versuchen nur 20 bis 30% (Lit. 60%), da ein grosser Teil beim Verkochen verharzte; die Harze lassen sich allerdings durch Acetylierung und folgende Verseifung auch noch einigermassen aufarbeiten.

Es wurden dann zahlreiche weitere Verkochungsversuche auf Grund anderweitiger Literaturbeispiele[2]) ausgeführt, die in der Dissertation *M. Hinovker* (Basel 1934) beschrieben sind; sie lieferten ebenfalls teils Harze, teils 12—22% Ausbeute.

Bewährt hat sich hier nur eine Arbeitsweise nach *F. Henrich*[3]), wonach die verdünnte schwefelsaure Diazolösung langsam auf 50° erwärmt wird; sie gibt 38% Ausbeute an Dioxy-azobenzol.

Inzwischen sahen wir uns veranlasst, von dieser Darstellung ganz abzusehen und die Verkochung in einer früheren Reaktionsstufe vorzunehmen, d. h. m-Nitranilin zuerst durch die bekannte glatte Diazotierung und Verkochung in m-Nitrophenol überzuführen und letzteres zu reduzieren. Die Elektroreduktion des m-Nitrophenols wurde im *Elbs*'schen Laboratorium schon von *E. Klappert*[4]) ausgeführt, der die Ausbeute an „Azophenol" als

[1]) *K. Elbs* und *W. Kirsch*, J. pr. [2] **67**, 266 (1903); weitere Lit. vgl. *Beilstein*, Bd. **16**, 95.

[2]) D.R.P. 95339 (1897), 167211 (1905), 171024 (1906).

[3]) B. **55**, 3914 (1922). [4]) Z. El. Ch. **8**, 791 (1902).

mittelmässig bezeichnet; nach unseren Versuchen beträgt sie nur 5 bis 10% und ist von starker Schmierenbildung begleitet.

Wir wiederholten nun die Reaktion zunächst mit Benzoyl-m-nitrophenol; dieses wird jedoch bei der Elektroreduktion rasch verseift, so dass man neben reichlich Benzoesäure dieselben Harze erhält wie aus Nitrophenol.

Im Gegensatz zur Elektroreduktion verläuft aber die chemische Reduktion mit Zinkstaub recht glatt; nur ist sie stark vom Lösungsmittel abhängig. Zinkstaub in wässrigem Alkali führt zu Schmieren, was auch *H. Goldschmidt* und *M. Eckardt*[1]) veranlasste, die Versuche in dieser Reihe aufzugeben. Hingegen konnten wir einen sehr günstigen Verlauf in alkalihaltigem Alkohol feststellen, wobei mit 60% Ausbeute das m,m'-Dioxy-azobenzol entsteht, welches nach einmaligem Umkrystallisieren bereits rein ist. Diese Darstellungsmethode ist daher der andern weit überlegen.

Die Schmelzpunkte des Diacetyl- und Dibenzoyl-derivates wurden gegenüber der Literatur wesentlich höher gefunden.

Auch das Dioxy-azoxybenzol (XII), welches bisher aus Diamino-azoxybenzol (I) durch Diazotieren und Verkochen dargestellt worden war[2]), lässt sich durch etwas mildere Reduktion von m-Nitro-phenol leicht gewinnen. Es wurde durch das schön krystallisierte Acetyl- und Benzoyl-derivat näher charakterisiert.

Das ziemlich empfindliche m,m'-Dioxy-hydrazobenzol (XIV) ist entweder durch längere Reduktionsdauer unter den obigen Versuchsbedingungen oder durch Kochen der reinen Dioxy-azoverbindung mit Zinkstaub und Wasser[3]) erhältlich.

Über die Leichtigkeit der Reduktion in der Dioxy-Reihe können wir in Ergänzung einiger Angaben von *Elbs* und *Kirsch* sagen: Nitrophenol wird durch Zinkstaub nur in ausgesprochen alkalischer Lösung in die „dimolekularen" Reduktionsprodukte übergeführt. Ist aber einmal die Azoxystufe erreicht, so kann die weitere Reduktion auch in neutraler Lösung durchgeführt werden.

Experimenteller Teil.

m,m'-Diamino-azoxybenzol (I).

Wir verwenden ein 20 cm hohes und 10 cm weites Becherglas, dessen Boden mit einem Nickeldrahtnetz bedeckt ist und an dessen innere Wand sich ein Zylinder aus Nickeldrahtnetz von 14,5×29 cm Fläche als Kathode anschmiegt. In das Becherglas bringt man eine 16 cm hohe und 7 cm weite Tonzelle, in der sich eine S-förmig gebogene Bleiplatte als Anode befindet. Die Anodenflüssigkeit besteht aus kaltgesättigter Sodalösung und zeigt namentlich bei längerer Elektrolyse starkes Schäumen. Daher legt man

[1]) Z. physikal. Ch. **56**, 413 (1906).

[2]) *Noetling* und *Federmann*, Ch. Ztg. **26**, 52 (1902); vgl. auch *E. Bamberger* und *M. Czerkis*, J. pr. [2] **68**, 474 (1904).

[3]) *K. Elbs* und *W. Kirsch*, J. pr. [2] **67**, 270 (1903); vgl. auch *R. N. Sen* und *R. Sadasivam*, Journ. Indian Chem. Soc. **9**, 406 (1932); C. **1932**, II, 3708.

in die Zelle über die Bleiplatte ein Drahtnetz, wodurch das Übersteigen verhindert wird; ausserdem wird die Tonzelle mit einem gelochten, genau passenden Uhrglas bedeckt, durch welches der Zuleitungsdraht führt.

Eine heisse Lösung von 40 g reinem m-Nitranilin vom Smp. 114° in 400 cm³ 96-proz. Alkohol wird mit einer Lösung von 4 g krystallisiertem Natriumacetat in 10 cm³ Wasser versetzt und in den Kathodenraum eingefüllt. Nun elektrolysiert man nach *Elbs* und *Kirsch*[1]) mit einer Stromdichte von 4 bis 6 Ampère (bei uns 4,7 Ampère) auf 1 dm² einseitiger Kathodenoberfläche. Bei unserer Apparatur wurden 22,5 Ampère bei einer Spannung von 72 Volt angewandt. Die Lösung erhält sich während der Reaktion von selbst im Sieden; der obere Rand des Becherglases wird daher mit nassen Tüchern gekühlt und der verdunstende Alkohol von Zeit zu Zeit ersetzt.

Da nach *Elbs* und *Kirsch* zur Erreichung der Azostufe (Eliminierung von 4 O aus 2 NO_2) 31 Ampèrestunden erforderlich sind, liessen wir zur Darstellung der Azoxyverbindung (Eliminierung von 3 O aus 2 NO_2) drei Viertel der Strommenge, d. h. 23,2 Ampèrestunden einwirken. Bei der oben angegebenen Stromstärke dauert also die Reduktion 63 Minuten. Dann unterbricht man den Strom und lässt die Lösung erkalten, worauf sich die Abscheidung der schön ausgebildeten Krystalle des m,m'-Diamino-azoxybenzols vervollständigt. Die Ausbeute beträgt 25 g oder 85% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 147°, ist also nahezu rein. Durch Umkrystallisieren aus 600 cm³ Alkohol werden 20 g vom richtigen Smp. 150° sowie aus der Mutterlauge weitere 4 g gewonnen. Gelbe flache Nadeln oder Prismen, die oft zu Büscheln vereinigt sind. In heissem Wasser sind sie gut löslich, von den organischen Lösungsmitteln ist Alkohol am besten geeignet, doch lassen sich auch die andern gebräuchlichen Lösungsmittel ausser Petroläther gut zur Krystallisation verwenden.

Di-acetylderivat: hellgelbes Krystallpulver vom Smp. 254° (Formel VII).

Dibenzoylderivat: Die fein gepulverte Substanz wurde mit Benzoylchlorid und 10-proz. Natronlauge behandelt und das Produkt zweimal aus Anilin umkrystallisiert. Fast farblose bis gelbliche Blättchen vom scharfen Smp. 247° (Formel VIII).

4,205 mg Subst. gaben 11,095 mg CO_2 und 1,735 mg H_2O
4,705 mg Subst. gaben 0,5498 cm³ N_2 (13°, 709 mm)

$C_{26}H_{20}O_3N_4$	Ber. C 71,56	H 4,58	N 12,84%
	Gef. „ 71,96	„ 4,61	„ 13,01%

Umlagerung von Diamino-azoxy-benzol in Oxy-diamino-azobenzol (II).

5 g reines Diamino-azoxy-benzol werden fein gepulvert und bei 110° getrocknet. Nach Erkalten trägt man sie langsam in eine Schale mit 50 g konz. Schwefelsäure ein, wobei sich unter Selbst-

[1]) J. pr. [2] **67**, 265 (1903).

erwärmung auf 50 bis 80° eine gelbe Lösung bildet. Diese wird zwei bis vier Stunden auf 110° geheizt, bis die gelbe Farbe in Rotorange übergegangen ist. Nach Erkalten giesst man in 250 cm³ Wasser und neutralisiert unter Rühren mit 10-proz. Natronlauge. Dabei scheidet sich ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen in etwa 100 cm³ Wasser suspendiert und mit der eben notwendigen Menge 5-proz. Natronlauge in Lösung gebracht wird; bei Zusatz von verdünnter Essigsäure unter Rühren scheidet er sich wieder ab.

Diese Substanz ist nicht einheitlich, sondern enthält wahrscheinlich zwei Isomere. Die Hauptmenge löst sich in heissem Benzol, während ein anderer Teil als dunkelbraunes Pulver vom Smp. 182° zurückbleibt.

400 cm³ der Benzollösung gaben nach Eindampfen auf 5 cm³ 1 g rotbraune Nädelchen oder Prismen, die in Büscheln krystallisieren. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln löslich und schmelzen scharf bei 193°; bei 205° tritt Zersetzung ein.

4,160 mg Subst. gaben 9,710 mg CO_2 und 1,920 mg H_2O
4,155 mg Subst. gaben 0,9285 cm³ N_2 (16°, 707 mm)
$C_{12}H_{12}ON_4$ Ber. C 63,16 H 5.26 N 24,58%
Gef. „ 63,66 „ 5,16 „ 24,55%

Die Substanz lässt sich erwartungsgemäss acetylieren und benzoylieren. Nach *Schotten-Baumann* entsteht ein Tri-benzoylderivat (IX) in hellgelben Blättchen, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Anilin bei 289° schmelzen.

3,562 mg Subst. gaben 0,328 cm³ N_2 (15,7°, 740 mm)
3,707 mg Subst. gaben 0,342 cm³ N_2 (15,4°, 739 mm)
$C_{33}H_{24}O_4N_4$ Ber. N 10,37 Gef. N 10,60; 10,62%

Das Tri-acetylderivat besteht aus gelben Blättchen vom Smp. 214°.

m,m'-Diamino-azobenzol (III).

Die Elektroreduktion wird in der oben beschriebenen Weise durchgeführt, bis statt der für die Erreichung der Azostufe erforderlichen 31 Ampèrestunden deren 34 verbraucht sind (Berechnung von *Elbs*). Die zunächst abgeschiedenen Krystalle von Diamino-azoxy-benzol gehen hierbei in etwa 15 Minuten wieder in Lösung.

In unserer Apparatur trat 84 Minuten nach Beginn des Versuches, d. h. nach Verbrauch von 31 Ampèrestunden an der Anode eine Wasserstoffentwicklung auf. Zur Sicherheit — d. h. zur Vermeidung der Anwesenheit von Azoxykörper — wurden dann noch die erwähnten 10% Stromüberschuss durchgeleitet und hierauf der Versuch unterbrochen.

Die Kathodenflüssigkeit wird filtriert, wobei schwerlösliches Diamino-hydrazo-benzol auf dem Filter bleibt; letzteres wird mit der an der Anode haftenden gleichen Substanz vereinigt.

Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisiert das Diamino-azobenzol; ein Rest kann durch Fällung mit Wasser in weniger reiner

Form erhalten werden. Diese Substanz ist also gegenüber der Azoxy- und Hydrazo-verbindung durch bessere Löslichkeit ausgezeichnet. Die Gesamtausbeute (Azo- und Hydrazokörper) schwankt zwischen 75 und 80% der Theorie.

Das rohe Diamino-azobenzol schmilzt meist bei 136°. Durch Umkrystallisation aus Alkohol und Wasser steigt der Schmelzpunkt nur auf 139°, aus Benzol auf 152°. Der höchste Smp. 156° wird erreicht, indem man aus kochendem Xylol unter Zusatz von etwas Bleidioxyd umkrystallisiert (Oxydation der beigemengten Hydrazoverbindung). Man kann auch aus Nitrobenzol unter 10 Minuten langem Kochen (Disproportionierung des Hydrazokörpers) und dann zweimal aus Benzol umkrystallisieren. Bei der oben beschriebenen Arbeitsweise ist aber diese Reinigung oft nicht nötig.

Das Diamino-azobenzol ist in Wasser schwer löslich, krystallisiert aber gut daraus. In Petroläther und Äther ist es fast unlöslich; die andern gebräuchlichen Lösungsmittel lösen in der Wärme gut bis sehr gut. 100 cm³ heisses Benzol lösen etwa 2,5 g, Toluol und Xylol erheblich mehr. Die Substanz krystallisiert in goldorangen Nadeln.

Aus der alkoholischen Lösung fällt Salzsäure hellbraune seidenglänzende Blättchen, Schwefelsäure ein feines gelbes Krystallpulver.

Das mit Benzoylchlorid und Alkali erhältliche Dibenzoylderivat zeigt nach Krystallisieren aus Nitrobenzol den Smp. 286° (Lit.: 285°). Das Di-acetylderivat wird schon aus einem Rohprodukt der Base durch Essigsäure-anhydrid mit dem richtigen Smp. 272° (aus Anilin) erhalten. Es ist in alkoholischer Lösung mit Alkali oder Säure verseifbar: 1 g wird mit 25 cm³ Alkohol und 1,5 cm³ rauchender Salzsäure einige Stunden gekocht, wobei sich das Chlorhydrat der freien Base bildet.

m,m'-Diamino-hydrazobenzol (IV).

Wie erwähnt, wird diese Substanz als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diamino-azobenzols erhalten. Die Reduktion kann aber entsprechend den Angaben von *Elbs*[1]) weitergeführt werden, so dass nur Diamino-hydrazobenzol entsteht. Hierzu sind $^5/_4$ der für die Azostufe benötigten Strommenge erforderlich, was bei unserer Apparatur einer Versuchsdauer von 105 Minuten entspricht. Zur Sicherheit werden 10% Überschuss an Strom (Dauer also 115 Minuten) durchgeleitet und gegen Ende mit Wasser gekühlt. Die vorher tiefrote Kathodenflüssigkeit wird während des Versuches fast farblos und scheidet die schwerlösliche Hydrazoverbindung in reichlicher Menge als gelbliches sandiges Krystallpulver ab. Nach Erkalten wird abgesaugt und bis zur Neutralität mit Wasser, dann noch mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Nitranilin 32 g oder 90% der Theorie.

Das Diamino-hydrazobenzol ist in Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther sehr schwerlöslich. Gut löst es sich in Aceton oder heissem

[1]) *K. Elbs* und *O. Kopp*, El. Ch. **5**, 110 (1898); „Übungsbeispiele" S. 107 (1911).

Xylol, sehr gut in Anilin, Amylalkohol, Essigester, Pyridin und Nitrobenzol. Am besten wird es aus Xylol umkrystallisiert und als farbloses Krystallpulver vom Smp. 169° (Lit.: 153°) erhalten, das an der Luft etwas gelblich wird, aber in trockenem Zustande gut aufzubewahren ist.

3,273 mg Subst. gaben 8,061 mg CO_2 und 1,928 mg H_2O
2,424 mg Subst. gaben 0,543 cm^3 N_2 (16°, 748 mm)

$C_{12}H_{14}N_4$	Ber. C 67,29	H 6,54	N 26,17%
	Gef. „ 67,17	„ 6,59	„ 26,04%

Disproportionierung. a) Ohne Lösungsmittel: 1 g Substanz wurde im Reagensglas im Ölbad auf 240° erwärmt, wobei die zunächst gelbe Schmelze dunkelbraun wurde. Nach Erkalten kochte man mit Benzol aus, worauf die charakteristischen Nadeln des Diamino-azobenzols auskrystallisierten. Das gleichzeitig gebildete Phenylendiamin verharzt.

b) In Lösung: Beim Kochen mit Nitrobenzol oder Trichlor-benzol trat in 5 bis 10 Minuten dieselbe Disproportionierung in glatterer Weise ein. Die gelbe Lösung wurde rot; das beim Erkalten krystallisierende Diamino-azobenzol wurde durch die Mischprobe identifiziert.

Direkte Oxydation. Die Beständigkeit des Hydrazokörpers unter gewöhnlichen Bedingungen beruht hauptsächlich auf seiner Schwerlöslichkeit. Löst man jedoch in kochendem Xylol und setzt etwas Bleidioxyd zu, so tritt glatte und rasche Oxydation ein. Man erwärmt einige Minuten, bis die gelbe Lösung orange geworden ist und ihre Farbe nicht mehr verändert; beim Erkalten krystallisiert der Azokörper mit dem richtigen Smp. 156°. Diese Behandlung ist auch zur Reinigung hydrazohaltiger Präparate von Diamino-azobenzol empfehlenswert. Der Versuch gelingt auch mit gelbem Quecksilberoxyd, doch liegt dann der Schmelzpunkt etwas niedriger (152°).

Hydroperoxyd wurde in verschiedenen Lösungsmittelgemischen versucht, gab aber nur Harz. Besser gelingt die Einwirkung von Natriumhypobromit auf die Suspension des Hydrazokörpers, doch ist das Arbeiten in Suspension nicht so günstig wie die Verwendung von Bleidioxyd in Xylol.

Verhalten gegen Salzsäure. Wenn man Diamino-hydrazobenzol in mässig warmer 10-proz. Salzsäure schnell auflöst, so erhält man bei raschem Kühlen graubraune Blättchen des normalen Chlorhydrates. Beim Stehen an der Luft nehmen sie das Aussehen des Diamino-azobenzol-chlorhydrates an und geben hierauf beim Lösen in Alkohol, Zusatz von Natronlauge und Fällen mit Wasser Diamino-azobenzol.

Kocht man aber einige Minuten mit 10-proz. Salzsäure oder gibt man zur alkoholischen Suspension konz. Salzsäure bis zur Lösung und kocht auf, so krystallisieren beim Erkalten langsam farblose sternförmig gruppierte Nädelchen des entsprechenden „Benzidin-chlorhydrates". Durch Lösen in Wasser und Zusatz von Natronlauge erhält man das 2,4,2′,4′-Tetra-amino-diphenyl (V), das durch

die Mischprobe mit einem nach *Elbs* und *Wohlfahrt*[1]) dargestellten Produkt identifiziert wurde. Kocht man das Chlorhydrat (oder die freie Base) drei Minuten mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat, giesst in Wasser und stumpft mit Ammoniak ab, so krystallisiert das entsprechende Tetra-acetylderivat (VI).

Verhalten gegen Schwefelsäure. 2 g Diamino-hydrazobenzol werden in 30 cm³ gekühlte konz. Schwefelsäure unter Umrühren nach und nach eingetragen. Dann wird die gelbe Lösung auf 115—120° erhitzt, wobei sie oliv wird. Nach Erkalten wird in 150 cm³ Wasser gegossen, die nunmehr rote Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und über Nacht stehen gelassen. Es krystallisieren 1 g gelbliche Nädelchen, die sich vom reichlich ausgefallenen Natriumsulfat mechanisch trennen lassen. Sie zeigen nach Krystallisation aus Benzol den Smp. 158—160° und geben mit Diaminoazobenzol (156°) eine Depression. Bei weiterem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 164°. Die Substanz wurde mit dem vorher erwähnten 2,4,2′,4′-Tetra-amino-diphenyl (V) durch die Mischprobe identifiziert; auch die Tetra-acetylderivate waren identisch.

Das Benzoyl-derivat, welches aus dem Tetra-amino-diphenyl mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wird, bildet ein farbloses Pulver vom Smp. 279°.

Benzoylierung des Diamino-hydrazobenzols. Da in Pyridinlösung rasche Oxydation eintritt, wurde die Benzoylierung in 10-proz. Natronlauge vorgenommen und nach Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei das zunächst abgeschiedene Harz fest wurde. Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte die Substanz den Smp. 198°. Die Analyse stimmt einigermassen auf ein Tri-benzoylderivat (X).

4,605 mg Subst. gaben 12,510 mg CO_2 und 2,005 mg H_2O
4,040 mg Subst. gaben 10,935 mg CO_2 und 1,835 mg H_2O
4,195 mg Subst. gaben 0,3852 cm³ N_2 (12°, 715 mm)
4,200 mg Subst. gaben 0,4165 cm³ N_2 (13°, 714 mm)

$C_{33}H_{26}O_3N_4$ Ber. C 75,28 H 4,94 N 10,65%
Gef. „ 74,09; 74,23 „ 4,87; 5,08 „ 10,35; 11,12%

Hierzu ist zu bemerken, dass nach *H. Meyer*[2]) die Benzoylierung schon beim gewöhnlichen Hydrazobenzol eine sehr heikle Reaktion ist. Immerhin konnten *Biehringer* und *Busch*[3]) sowie *Freundler*[4]) eine bis zwei Benzoylgruppen einführen.

Acetylierung des Diamino-hydrazobenzols. 5 g Diamino-hydrazobenzol werden in 30 cm³ Essigsäure-anhydrid eingetragen, wobei unter Selbsterwärmung auf 80° Lösung eintritt. Man kocht unter Zusatz von wenig Natriumacetat 15 Minuten am Rückflusskühler. Beim Erkalten erstarrt alles zu einer gelben Masse,

[1]) J. pr. [2] **66**, 561—563 (1902).
[2]) Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl., S. 603 (1931).
[3]) B. **36**, 139 (1903).
[4]) C. r. **134**, 1510 (1902); **136**, 1553 (1903); Bl. [3] **29**, 825 (1903).

die mit wenig Eiswasser über Nacht stehen gelassen und dann mit mehr Wasser versetzt wird, wobei die zunächst milchige Flüssigkeit ein gelbes Harz abscheidet. Aus der abdekantierten Mutterlauge kann durch Kochsalz ein weiterer Anteil gefällt werden. Das Harz wird auf dem Wasserbad getrocknet, nach Erkalten pulverisiert und in warmem Xylol gelöst. Bei längerem Stehen scheiden sich gelbe feine Nädelchen ab, die nach Waschen mit trockenem Petroläther den Smp. 90° zeigen. Nach der Analyse liegt das Tetra-acetylderivat (XI) des Diamino-hydrazobenzols vor.

4,170 mg Subst. gaben 9,670 mg CO_2 und 2,235 mg H_2O
2,406 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N_2 (19°, 754 mm)

$C_{20}H_{22}O_4N_4$	Ber. C 62,83	H 5,76	N 14,66%
	Gef. „ 63,25	„ 5,99	„ 14,27%

Die Verseifung mit verdünnter alkoholischer Natronlauge spaltet unter milden Bedingungen nur die zwei Acetylreste der Mittelgruppe ab, indem sich diese zugleich zur Azogruppe oxydiert. Nach fünf Minuten langem Kochen und längerem Stehen erhält man ein hellgelbes Pulver vom Smp. 270°, das aus Di-acetamino-azobenzol besteht. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird es rein vom Smp. 272° erhalten (Mischprobe). Bei mehrstündiger Verseifung bilden sich auch die orangen Nädelchen des freien Diamino-azobenzols.

Verseifung mit Salzsäure unter Benzidin-Umlagerung. Das Tetra-acetylderivat wird in Alkohol gelöst und mit wenig konz. Salzsäure versetzt. Nach 90 Minuten Kochen am Rückflusskühler scheiden sich reichlich weisse Nädelchen ab, die nach Erkalten abgesaugt werden. Es liegt das Chlorhydrat des 2,4,2',4'-Tetra-amino-diphenyls (V) vor, aus dessen wässriger Lösung die freie Base mit Natronlauge gefällt und durch den Smp. 164° und die Mischprobe identifiziert wurde.

m,m'-Dioxy-azoxy-benzol (XII).

Über diese Verbindung existiert eine kurze Notiz[1]), dass *Noelting* und *Federmann* sie aus Diamino-azoxybenzol durch Diazotieren und Verkochen erhalten haben, Smp. 183°. Später haben sie *E. Bamberger* und *M. Czerkis*[2]) unter den Produkten der Oxydation von m-Aminophenol mit Sulfo-mono-persäure in kleiner Menge aufgefunden sowie durch Reduktion von m-Nitro-phenetol und folgende Verseifung mit Aluminiumchlorid dargestellt.

Bei der Wiederholung des Versuches von *Noelting* und *Federmann* erhielten wir nur 20% Rohausbeute. Besser gelingt die Darstellung durch gemässigte chemische Reduktion von m-Nitrophenol.

10 g m-Nitrophenol werden in 50 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gelöst und portionsweise abwechselnd mit einer Mischung von 20 cm³ 30-proz. Natronlauge und derselben Menge 30-proz. Kalilauge sowie 20 g Zinkstaub unter öfterem Umschütteln versetzt. Man kocht 15 Minuten, bis die Lösung tiefrot wird, und säuert sie unter Kühlung (nicht über 20°!) mit halbkonzentrierter Salzsäure an. Über Nacht scheiden sich 5 g (65% der Theorie) dunkles Krystallpulver aus, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Xylol den richtigen Smp. 183° zeigt. Es besteht aus braunen,

[1]) Sitzungsber. der Industriellen Ges. Mülhausen; Ch. Z. **26**, 52 (1902).
[2]) J. pr. [2] **68**, 475 (1904).

in Büscheln vereinigten flachen Nadeln, die in Wasser und Benzol schwer, in Alkohol und Xylol gut löslich sind.

3,935 mg Subst. gaben 0,4410 cm³ N_2 (13°, 719 mm)

$C_{12}H_{10}O_3N_2$ Ber. N 12,17 Gef. N 12,65%

Das Benzoyl-derivat wird mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten und krystallisiert aus Eisessig in dünnen flachen Nadeln vom Smp. 175°.

4,591 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N_2 (19,5°, 748 mm)

$C_{26}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 6,39 Gef. N 6,65%

Das Acetyl-derivat entsteht bei fünf Minuten langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es wird aus 50-proz. Alkohol bei vorsichtigem Erkalten in gelblichen rhombischen Blättchen vom Smp. 102° erhalten.

4,115 mg Subst. gaben 0,3312 cm³ N_2 (12°, 721 mm)

$C_{16}H_{14}O_5N_2$ Ber. N 8,92 Gef. N 9,14%

m,m'-Dioxy-azobenzol (XII).

a) Durch Reduktion von m-Nitrophenol. Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 20 g m-Nitrophenol in 140 cm³ 96-proz. Alkohol werden innerhalb 10 bis 15 Minuten portionsweise und abwechselnd 40 g Zinkstaub und eine Mischung von 40 cm³ 30-proz. Natronlauge und der gleichen Menge 30-proz. Kalilauge unter Umschütteln zugegeben. Die Farbe der Lösung geht während des Versuches über Kirschrot in Hellbraun über. Man kocht eine Stunde, vom Beginn der Zusätze an gerechnet, und filtriert heiss.

Da infolge Überreduktion nennenswerte Mengen Hydrazoverbindung entstanden sind, saugt man während des Erkaltens 1½ Stunden lang Luft durch die Lösung. Hierauf versetzt man mit 140 cm³ halbkonz. Salzsäure, wobei die Temperatur durch Kühlung unterhalb 15° gehalten wird. Beim Rühren und Reiben mit dem Glasstab beginnt die Krystallisation; sie wird durch Verdünnen auf einen Liter vervollständigt. Nach Stehen über Nacht wird der graugelbe Niederschlag abgesaugt. Er besteht aus fast reinem Dioxyazobenzol in einer Ausbeute von 9 bis 9,5 g entsprechend 60—63% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 205°.

b) Aus m,m'-Diamino-azobenzol. 10 g Diamino-azobenzol werden fein zerrieben und in 300 cm³ 10-proz. Schwefelsäure suspendiert und mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit unterhalb 3° diazotiert. Nach 15 Minuten langem Rühren ist eine klare orange Diazolösung entstanden, die filtriert und mit Eiswasser auf 1 Liter aufgefüllt wird.

Schon bei 5° setzt eine langsame Gasentwicklung ein. Nachdem die Lösung Zimmertemperatur angenommen hat, lässt man durch vorsichtige Erwärmung im langsam angeheizten Wasserbad die Temperatur in 3 Stunden auf 50° steigen, wobei man häufig umschüttelt. Dann lässt man über Nacht erkalten, wobei sich 8 g Rohprodukt

abscheiden, die nach Umkrystallisieren aus Xylol 3,6 g reines Dioxyazobenzol vom Smp. 207° geben (38% der Theorie). Sternförmig gruppierte gelbe Nädelchen.

Die Substanz ist leichtlöslich in Alkohol, Äther Aceton, Essigester und Amylalkohol, sehr schwerlöslich in Petroläther, Chloroform, Benzol und Wasser, gut krystallisierbar aus Toluol, Xylol oder Alkohol; in letzterem Falle werden unter Zusatz von Wasser leichte, metallisch glänzende, gelbe Blättchen erhalten. Soda löst mit gelber, Natronlauge mit roter Farbe. Das Natriumsalz krystallisiert in glänzenden gelben Blättchen.

Das Di-benzoylderivat krystallisiert aus wässrigem Alkohol als gelbes Pulver vom Smp. 180° (Lit.: 129°).

4,560 mg Subst. gaben 0,2872 cm³ N_2 (12°, 709 mm)

$C_{26}H_{18}O_4N_2$ Ber. N 6,63 Gef. N 7,03%

Das Di-acetylderivat hat den Smp. 144° (*Elbs* und *Kirsch:* 137°).

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

---

43. Pflanzenfarbstoffe LVIII[1]).

Über ein neues Vorkommen des Astacins. Ein Beitrag zu dessen Konstitution

von **P. Karrer** und **F. Benz.**

(16. II. 34.)

Die Carotinoide zahlreicher Arten von Seesternen sind spektroskopisch von *E. Lönnberg* untersucht worden[2]). Durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. *R. Dohrn* in Neapel, der uns freundlicherweise das notwendige Tiermaterial sammeln liess, haben wir die Möglichkeit gehabt, verschiedene rot gefärbte Asteroidea-Arten zu untersuchen. Diese scheinen ihre tiefen Pigmentierungen verschiedenen Farbstoffen zu verdanken.

Die tief dunkelrot gefärbte Spezies Ophidiaster ophidianus enthält einen Ester des Astacins. Nach der alkalischen Verseifung desselben entsteht Astacin, das in allen Eigenschaften mit dem von *R. Kuhn*[3]) aus Hummerpanzern isolierten Astacin identisch ist.

R. Kuhn und *E. Lederer*[3]) sowie *R. Kuhn, E. Lederer* und *A. Deutsch*[4]) geben dem Astacin die Bruttoformel $C_{27}H_{32}O_3$. Sie

[1]) LVII. Mitteilung Helv. **17**, 55 (1934).

[2]) Arkiv för Zoologi, Bd. **23**, A. No. 15 (1931), Bd. **25**, A. No. 1 (1932), Bd. **26**, A. No. 7 (1933).

[3]) *R. Kuhn* und *E. Lederer*, Ber. **66**, 488 (1933).

[4]) *R. Kuhn, E. Lederer* und *A. Deutsch*, Z. physiol. Ch. **220**, 229 (1933).