

SULFUROS AROMATICOS ASIMETRICOS. II. DERIVADOS AZOXI DE SULFUROS AROMATICOS NITRADOS *

*Por José Iriarte G. ***

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, abril 15 de 1952.

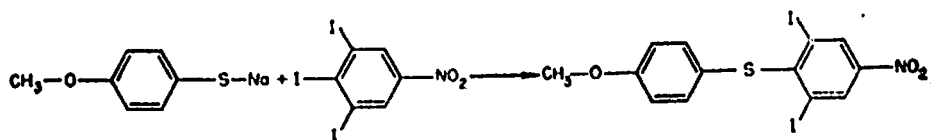
En una publicación anterior (1), se anotaron algunas observaciones sobre varios métodos de preparación de sulfuros aromáticos asimétricos. En la presente comunicación se repotan algunos datos obtenidos acerca de los productos intermediarios que se obtienen al llevar a cabo la reducción en medio alcalino de derivados nitrados de esta serie.

Al tratar de sintetizar el 2,6-diiodo-4-nitro-4'-metoxi-difenil-sulfuro (I) a partir del 4-metoxitiofenolato de sodio (obtenido por acción de sodio metálico en alcohol absoluto sobre el 4-metoxitiofenol) y 3,4,5-triiodo-nitrobenceno en benceno anhidro, al mezclar las dos soluciones se produce una reacción exotérmica y se separan unas agujas amarillas con buen rendimiento, que no corresponden al producto esperado (I) sino a su derivado azoxi II.

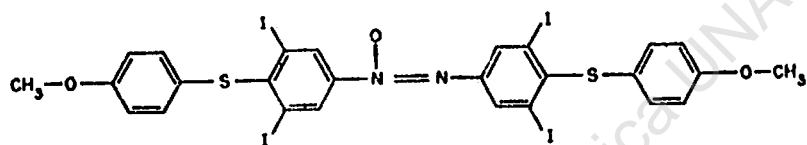
Este resultado no está de acuerdo con los resultados obtenidos al sintetizar compuestos semejantes, como por ejemplo, al hacer reaccionar en iguales condiciones el 4-metoxi-fenol con el 4-nitro-clorobenceno, se obtiene el 4-nitro-4'-metoxi-difenil-sulfuro III (2). Igualmente se puede obtener el 4-nitro-difenil-sulfuro (IV) a partir de tiofenol y de 4-nitro-clorobenceno (1, 3). Finalmente, en la misma forma se puede obtener 2-yodo-4-nitro-4'-metoxi-

* Parte I, ver ref. 1.

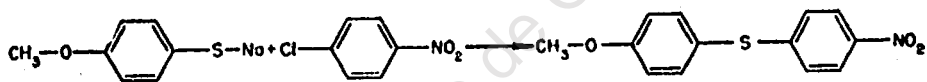
** Tomado de parte de una tesis que será presentada por José Iriarte G. a la Escuela de Graduados de la U.N.A.M., como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencias.



I



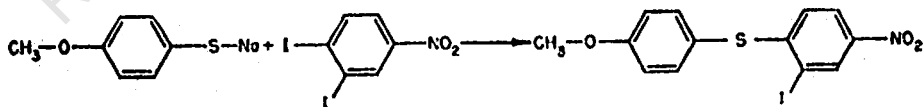
II



III



IV



V

difenil-sulfuro (V) empleando como reactivos al 4-metoxi-tiofenol y 3,4-diyodo-nitrobenceno.

Evidentemente la formación del derivado azoxi II se debe a que el grupo nitro del 2,6-diyodo-4-nitro-4'-metoxi-difenil-sulfuro (I) es más reactivo debido a la influencia de los dos átomos de halógeno en posición *meta*. Aun cuando se empleen cantidades estequiométricas de 3,4,5-triyodo-nitrobenceno, 4-metoxi-tiofenol y sodio, se obtiene un rendimiento mínimo de 17% del compuesto azoxi II. Cuando se emplea una proporción de dos moléculas de 4-metoxi-tiofenolato de sodio por una de 3,4,5-triyodo-nitrobenceno, el rendimiento de compuesto azoxi sube hasta un 52%.

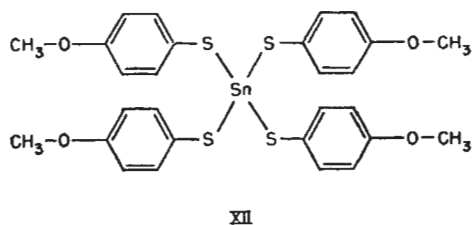
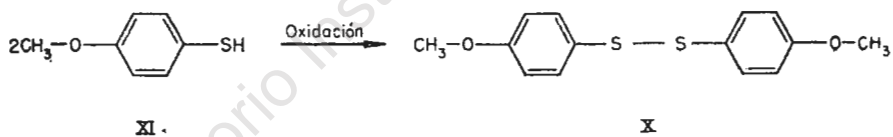
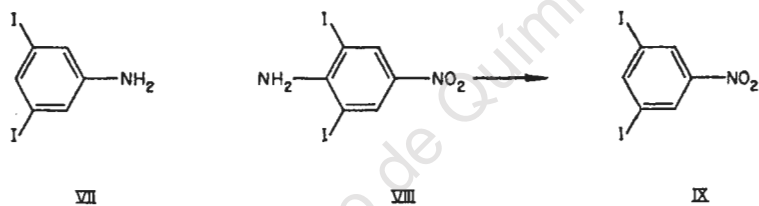
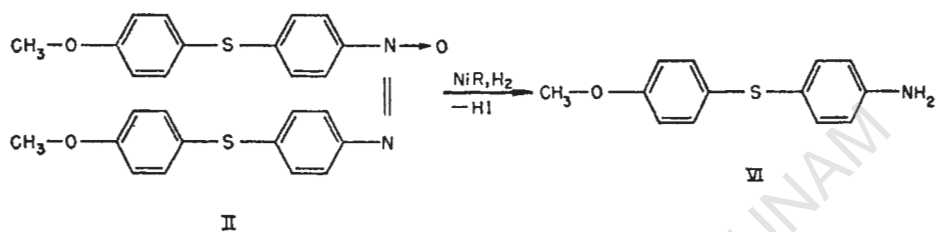
Si se emplea el método de Harington (4) para preparar el 2,6-diyodo-4-nitro-4'-metoxi-difenil-sulfuro, que consiste en agregar poco a poco una solución de hidróxido de sodio a la solución de 4-metoxi-tiofenol y 3,4,5-triyodo-nitrobenceno, además del producto deseado se obtiene 12.5% del derivado azoxi II.

La estructura asignada a este derivado azoxi está apoyada en los siguientes datos:

1. Por hidrogenación catalítica con níquel Raney se obtiene una amina, identificada como el 4-amino-4'-metoxi-difenil-sulfuro (VI) formada por reducción del grupo azoxi y por pérdida de los átomos de yodo por hidrogenólisis. La identificación de esta amina se llevó a cabo por medio de análisis cuantitativo de nitrógeno y azufre, por la formación del clorhidrato y por comparación con un espécimen auténtico de la amina obtenida por condensación de 4-metoxi-tiofenol con 4-nitroclorobenceno seguida por la reducción con cloruro estanoso y ácido clorhídrico del 4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro resultante (2).

2. Por reducción del compuesto azoxi II, disuelto en dioxano, con cloruro estanoso y ácido clorhídrico, se obtienen tres productos de degradación:

- a). La 3,5-diyodo-anilina (VII), cuya identidad quedó demostrada por análisis cuantitativo de nitrógeno y yodo, por la formación de su acetato y por comparación con una muestra auténtica obtenida por desaminación del 4-amino-3,5-diyodo-nitrobenceno (VIII) que da el 3,5-diyodo-nitrobenceno (IX) que por



reducción a la 3,5-diyodo-anilina (VII) (5) idéntica a la obtenida por reducción del azoxi II. Los acetatos obtenidos de las dos aminas resultaron idénticos.

b). El 4-4'-dimetoxi-difenil-disulfuro (X) que probablemente se origina por la oxidación del 4-metoxi-tiofenol (XI) formado en la degradación. Su identidad se demostró por comparación con un producto auténtico preparado por oxidación del 4-metoxi-tiofenol con peróxido de hidrógeno (6).

c). El 4-metoxi-tiofenolato estánico XIII, cuya estructura quedó demostrada por análisis cuantitativo de estaño y de azufre, por determinación de peso molecular por el método de Rast y por la determinación del equivalente de neutralización por titulación con hidróxido de sodio que se puede llevar a cabo porque el compuesto XII se hidroliza fácilmente.

3. Por tratamiento con hidrosulfito de sodio en medio alcalino se reduce el azoxisulfuro II al compuesto hidrazo correspondiente (XIII), el cual puede oxidarse a su vez, por ejemplo tratándolo con ácido nitroso, al compuesto azoico (XIV). Las propiedades analíticas de estos tres compuestos, azoxi, hidrazo y azoico, corresponden con los valores calculados para las fórmulas asignadas. La comparación de los espectros de absorción de los compuestos azoxi (II) y azoico (XIV) con los correspondientes al azoxibenceno y al azobenceno, respectivamente, suministra evidencia adicional para su estructura. En efecto, el compuesto (XIV) presenta un máximo en la región visible a $436\text{ m}\mu$, $\log. \epsilon$ 3.92, comparable al que presenta el azobenceno a $438\text{ m}\mu$, $\log. \epsilon$ 2.64, mientras que ni el compuesto (II), ni el azoxibenceno, presentan máximo alguno en la región visible. Esto se ilustra mejor con las gráficas de la figura 1.

4. Por tratamiento del 2,6-diyodo-4'-metoxidifenilsulfuro con etilato de sodio, se obtiene un compuesto idéntico al (II) (p.f. mixto). Este hecho señala el mecanismo probable de formación del azoxisulfuro (II).

5. Por reducción del 2,6-diyodo-4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro con zinc y sosa cáustica se obtiene un compuesto idéntico al azoxisulfuro (II) que por tratamiento con hidrosulfito de sodio,

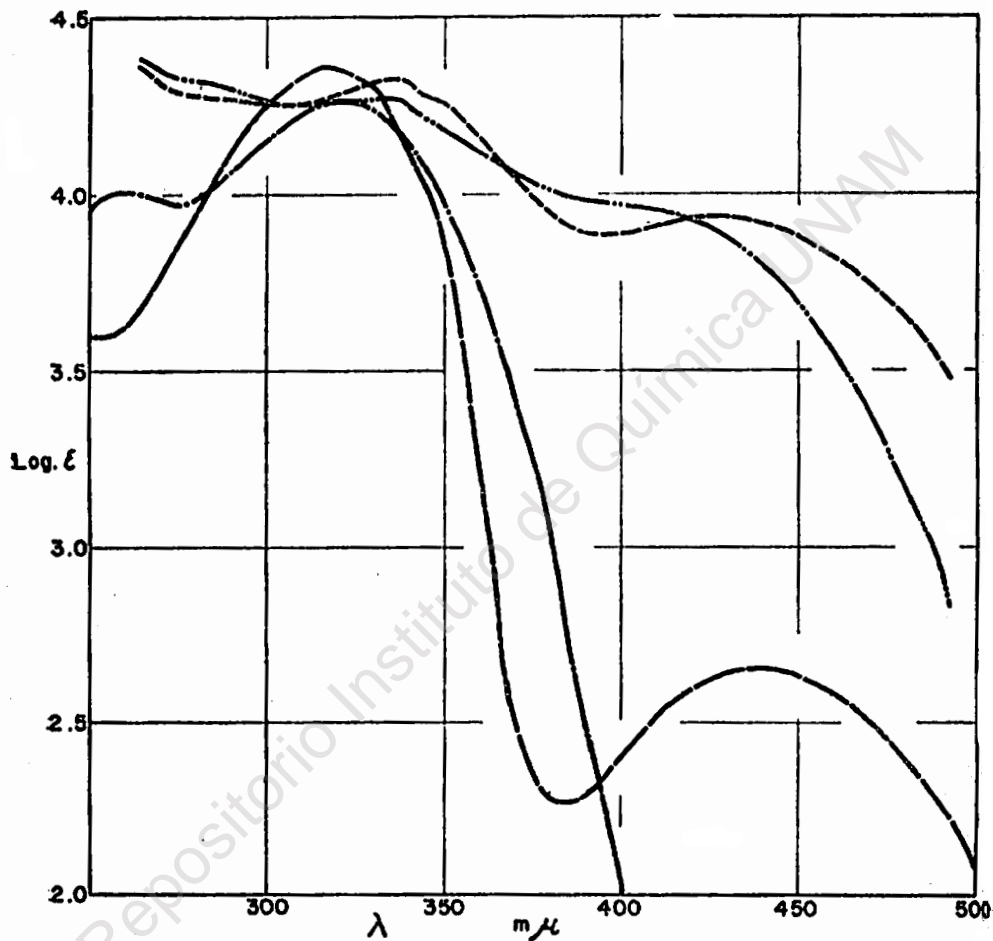
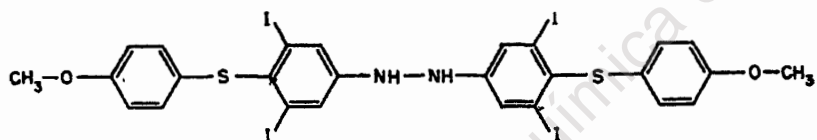


Fig. 1.— ————Azobenceno, - - - - -Azosulfuro XIV, - · - · -Azobenceno, ·····Azosulfuro I

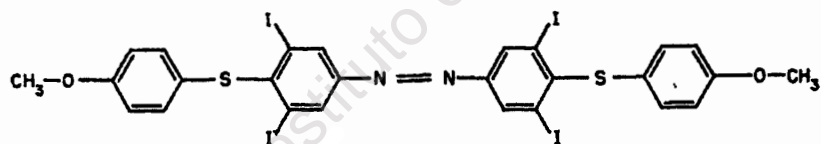
seguido de oxidación con agua oxigenada da el azosulfuro correspondiente, idéntico a XIV.

Por reducción del 2-yodo-4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro (V) y del 4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro (IV) con zinc y sosa, tam-

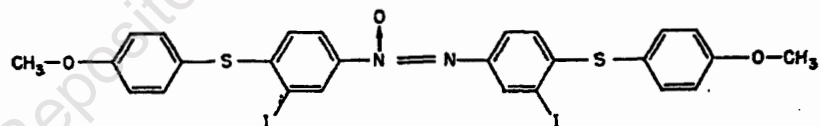
bién se obtuvieron los correspondientes compuestos azoxi, XV y XVI, respectivamente. El azoxisulfuro (XVI) se demostró ser idéntico al compuesto intermedio que se obtiene en la reducción del 4-metoxidifenilsulfuro por hidrogenación catalítica con níquel Raney (1).



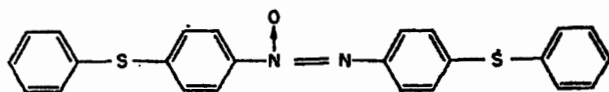
XIII



XIV



XV



XVI

PARTE EXPERIMENTAL *

3,4,5-Triyodo-nitrobenceno.

Se preparó a partir de 4-nitroanilina, a través de la 2,6-diyodo-4-nitroanilina (7).

4-metoxi-tiofenol. Se preparó a partir de la *p*-anisidina mediante la reacción de Ziegler siguiendo las condiciones de Sutter y Hansen (8). Los rendimientos variaron entre 73 y 89% del teórico, con punto de ebullición de 116.5-117.5° a 25 mm. y 114-115° a 18 mm. de presión.

2,6-diyodo-4-nitro-4''-metoxi-difenilsulfuro.

Se preparó siguiendo el método de Harington (4). Se agregó la cantidad estequiométrica de solución 10 N de hidróxido de sodio a una solución de 4-metoxitiofenol y 3,4,5-triyodo-nitrobenceno en cantidades equimoleculares, en frío y con agitación. Después se vertió la mezcla de reacción en agua con lo cual se separó un aceite mezclado a un precipitado amarillo. Se extrajo el aceite con éter, y el precipitado amarillo que quedó insoluble se separó por filtración. La solución etérea se secó y se eliminó el solvente; se obtuvieron así agujas amarillas afelpadas o prismas que se purificaron por cristalizaciones repetidas de benceno-alcohol, acetona-hexano y benceno-hexano, tratando con alcohol y filtrando en caliente, hasta obtener un producto de p.f. 139-140°. El precipitado amarillo se purificó por cristalización de benceno-alcohol y se obtuvieron así agujas amarillas de p.f. 225-229°. No se observó ninguna depresión en el punto de fusión de este compuesto mezclado con el 3,5,3',5'-Tetrayodo-4,4'-di-(4''-metoxifenilmercapto)-azoxibenceno.

Por reducción del compuesto de p.f. 140° con cloruro estano-so y HCl, se obtuvo la amina de p.f. 178°.

* Los puntos de fusión no están corregidos y fueron determinados en tubo de Thiele. Algunos de los análisis reportados se hicieron en el Laboratorio Analítico de los Dres. G. Weiler y F. B. Strauss. 164 Banbury Road, Oxford, Inglaterra. Las determinaciones cuantitativas de azufre, se determinaron por el método de la bomba Parr.

3,5,3',5'-Tetrayodo-4,4'-di-(4''-metoxifenilmercapto)-azobenceno. 300 g. (0.6 mol.) de 3,4,5-triyodonitrobenceno disueltos en un litro de benceno anhidro, se trataron con una solución de 1 mol. de 4-metoxitiofenolato de sodio (23 g. de sodio y 140 g. de 4-metoxitiofenol) en 400 ml. de alcohol absoluto. La reacción tuvo lugar con desprendimiento de calor; se reguló la adición del 4-metoxitiofenolato de sodio de manera que se mantuviera un reflujo suave y se agitó constantemente. Después se siguió calentando a reflujo con agitación durante una hora más. Se separaron pequeñas agujas amarillas que se recogieron por filtración. Se obtuvieron cantidades adicionales por concentración de las aguas madres al vacío y finalmente por precipitación con alcohol. El compuesto se purificó por cristalización de benceno-alcohol tratando con carbón. Se obtuvieron 161.7 g. de agujas amarillas de p.f. 129-130°. Con ácido sulfúrico concentrado da una coloración azul verdosa. Rendimiento: 52% del teórico.

Anal. Calc. para $C_{26}H_{18}I_4N_2S_2O_3$: C, 31.92; H, 1.85; I, 51.91; N, 28.6; S, 6.54; CH_3O —, 6.34

Encontrado: C, 33.21; H, 2.02; I, 5.53.2; N, 2.72; S, 6.87; CH_3O —, 4.00

Peso molecular, calculado 987.1. Encontrado (Rast) 1002.

4-nitro-4''-metoxi-difenilsulfuro. Se preparó una solución de 4-metoxitiofenolato de sodio disolviendo 0.3 g. (aproximadamente 0.01 mol.) de sodio metálico en 50 ml. de alcohol absoluto y agregando, después de enfriar, 1.4 g. (0.01 mol.) de 4-metoxitiofenol. Se mezcló con esta solución otra de 1.6 g. (0.01 mol.) de 4-nitroclorobenceno y se calentó en el baño de vapor durante diez minutos. Se separó cloruro de sodio. Después se vertió la mezcla de reacción en agua helada y el precipitado amarillo formado, se recogió por filtración después de dejarlo reposar durante una hora. Se cristalizó el producto de alcohol decolorando con carbón animal, obteniéndose 2.2 g. (85%) del teórico), de agujas o prismas de color amarillo claro de p.f. 71°.

2-yodo-4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro. Se preparó una solución de 0.1 mol. de 4-metoxitiofenolato de sodio (con 2.3 g. de

sodio y 14 g. de 4-metoxitiofenol) en 300 ml. de alcohol absoluto, y se agregó lentamente y agitando a otra solución de 30 g. (0.08 mol.), de 3,4-diyodo-nitrobenceno en 300 ml. de benceno anhidro previamente calentada a ebullición. La mezcla de reacción cristalizó al enfriar. Se vertió en agua, se filtró el producto y se purificó por cristalización de alcohol decolorando con carbón. Se obtuvieron 28.3 g. de agujas amarillas de p.f. 122-123°. Por concentración de las aguas madres se obtuvieron otros 2 g. de producto de p.f. 110-113°, lo cual hizo llegar el rendimiento total a 98% del teórico.

Anál. Calc. para $C_{13}H_{10}INO_3S$: I, 32.8; S, 8.27;
 Encontrado: I, 32.3; S, 8.33.

3,4-Diyodo-nitrobenceno (5). 52.8 g. (0.2 mol.) de 2-yodo-4-nitroanilina de p.f. 105°, suspendidos en 150 ml. de ácido acético glacial, se diazotaron agregándoles una mezcla de 14 g. (0.2 mol.) de nitrito de sodio en 100 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Después se vertió en hielo, se agregó urea para eliminar el exceso de ácido nitroso, y la solución de la sal de diazonio obtenida se trató con una solución de 35 g. de yoduro de potasio en 200 ml. de agua. Se filtró el precipitado formado, se lavó bien con agua, se secó y se purificó por cristalización de alcohol tratando con carbón. Se obtuvieron 39.1 g. (78% del teórico) de p.f. 111-112°. De las aguas madres se obtuvieron otros 6.4 g. de producto, lo cual hace al rendimiento total (45.5 g. de 91% del teórico).

2-yodo-4-nitroanilina. Por yodación de la 4-nitroanilina con la cantidad calculada de monocloruro de yodo (9). Se obtuvo una pequeña proporción del producto diyodado.

4-amino-4'-metoxi-difenilsulfuro. (2).—1.4 g. (0.005 mol.) de 4 nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro disueltos en 100 ml. de alcohol se calentaron a reflujo durante 20 minutos con 5 g. (0.022 mol.) de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ y 5 ml. (0.05 mol.) de ácido clorhídrico concentrado. Después de enfriar, se vertió la mezcla de reacción en 200 ml. de agua y se trató en frío con una solución de hidróxido de sodio al 10% hasta que el precipitado blanco formado ya no se

redisolvió apreciablemente. Se filtró entonces el precipitado y se lavó muy bien con agua a fin de eliminar completamente el estaño; se disolvió el precipitado en alcohol caliente, se filtró la solución y se precipitó la amina blanca en forma cristalina agregando agua a la solución alcohólica. El rendimiento fué de 1,2 g., (85% del teórico). Después de cristalizar de éter de petróleo, decolorando con carbón activo, dió p.f. de 95-96°, agujas blancas, muy solubles en alcohol, éter y benceno, poco solubles en éter de petróleo. La sustancia es sensible a la luz y toma rápidamente un tinte rosado. Con ácido sulfúrico concentrado da una coloración azul intensa. Se preparó el clorhidrato pasando una corriente de ácido clorhídrico seco a la solución etérea de la amina; p.f. del clorhidrato: 205-206°.

Hidrogenación catalítica del 3,5,3',5'-tetrayodo-4,4'-di-(4''-metoxifenilmercapto)-azoxibenceno.—Suspendiendo 5 g. del azoxisulfuro en 150 ml. de alcohol de 96° e hidrogenando en frío a 7 atmósferas de presión, con níquel Raney como catalizador, no se logró ninguna reacción apreciable después de 12 horas de agitación, mientras que suspendiendo 5 g. del azoxisulfuro en 150 ml. de benceno e hidrogenando a 100-110° y 7 atmósferas de presión, con níquel Raney como catalizador, al cabo de 8 horas de agitación se obtuvo una solución completamente incolora. Después de filtrar el catalizador, la solución bencénica se extrajo con un poco de agua destilada y se demostró la presencia de ácido yodhídrico en la solución acuosa. La solución bencénica se extrajo con una solución acuosa diluida de ácido clorhídrico varias veces, y el extracto total, después de ser filtrado por filtro húmedo, se alcalinizó con solución diluida de hidróxido de sodio. Precipitó un sólido blanco que se extrajo con éter. La solución etérea se sacó y se eliminó el disolvente. Se obtuvieron cristales de p.f. 96-97°, insolubles en agua, solubles en alcohol, éter, benceno, etc. Con el ácido sulfúrico concentrado dan una coloración azul. No se obtiene ninguna depresión en un p.f. mixto de este compuesto con una muestra auténtica del 4-amino-4'-metoxi-difenil-sulfuro.

Anal. Calc. para $C_{13}H_{13}NOS$: N, 6.07; S, 13.85.

Encontrado: N, 6.17 (Kjeldahl); S, 13.96.
No contiene yodo.

Pasando una corriente de ácido clorhídrico seco a la solución etérea de la amina se obtiene un clorhidrato en forma de agujas blancas de p.f. 195-200°. Es soluble en alcohol, pero agregando agua a la solución alcohólica precipita en forma coloide que cristaliza rápidamente en agujas. Es algo soluble en agua, pero se puede precipitar de su solución acuosa con un exceso de ácido clorhídrico.

Reducción del 3,5,3',5'-tetrayodo-4,4'-di-(4''-metoxifenilmercapto)-azobenceno con cloruro estanoso y ácido clorhídrico.

Se suspendieron 39,7 g. (0.058 mol.) del azoxisulfuro en 250 ml. de dioxano y se trataron con 45.1 g. (0.2 mol.) de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ agregados en pequeñas porciones mientras se pasaba una corriente de ácido clorhídrico seco y se calentaba la mezcla de reacción en el baño de vapor. El producto suspendido se disolvió rápidamente y la mezcla se decoloró. Después de continuar el calentamiento y la corriente de ácido clorhídrico durante 15 horas, se vertió la mezcla en agua de hielo, y el producto semi-sólido, amarillento que precipitó se extrajo con benceno. La solución bencénica se lavó con agua, se secó con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el disolvente. El residuo se extrajo con éter y se le pasó una corriente de ácido clorhídrico seco. Precipitó inmediatamente un sólido blanco amorfo que se filtró y se lavó con éter. Después se disolvió en alcohol caliente, se decoloró la solución con carbón activo y se trató con potasa alcohólica primero, con lo cual precipitó un poco de sustancia, y con agua después, hasta precipitación completa. Se filtró el producto y se lavó con agua y se secó. Se obtuvieron 16 g. de un producto de p.f. 109-110°. Por recristalización de éter se obtuvo en forma de agujas blancas de p.f. 112-113° que con el tiempo y la exposición a la luz adquieren un ligero tinte rosado; muy soluble en alcohol y en éter, poco soluble en éter de petróleo. No se obtuvo

ninguna depresión en un punto de fusión mixto de esta sustancia con una muestra auténtica de 3,5-diyodo-anilina de p.f. 107°.

Anal. Calc. para $C_6H_5I_2N$: I, 73.61; N, 4.05

Encontrado: I, 72.9*; N, 4.15 (Kjeldahl).

No contiene azufre.

La sustancia se acetiló con anhídrido acético y piridina calentando al baño de vapor durante unos minutos y después dejando reposar durante 24 horas; se virtió en agua, se filtró el producto y se cristalizó de metanol, decolorando con carbón. Se obtuvo un acetato de p.f. 255-257° (sin descomposición). No hubo depresión notable en el punto de fusión de una muestra auténtica del acetato de 3,5-diyodo-anilina (p.f. 256-258°) mezclada con esta sustancia. Las aguas madres del clorhidrato de la amina así obtenida en esta reducción del azoxisulfuro, se trataron con una solución acuosa concentrada de hidróxido de sodio y se extrajeron con éter. Del residuo del extracto etéreo se aisló un producto cristalino de p.f. 44° (recristalizado de alcohol) que se identificó como el 4,4'-dimetoxi-difenil-disulfuro, pues en un punto de fusión mixto con una muestra auténtica de ese compuesto de p.f. 44°, no se observó ninguna depresión (p.f. mixto 44-45°) y además por reducción de 250 mg. de la sustancia aislada con 1 g. de Zn. y un poco de ácido sulfúrico diluido calentando a reflujo durante media hora, y extrayendo después con éter, se obtuvo una pequeña cantidad del correspondiente 4-metoxitiofenol de olor característico, soluble en solución de hidróxido de sodio y que reprecipitaba al acidular la solución alcalina. Con nitroprusiato de sodio daba un color rojo pasajero.

La solución acuosa alcalina, mencionada arriba, obtenida por tratamiento con NaOH de las aguas madres del clorhidrato de la amina aislado de la mezcla de reducción del azoxisulfuro, se filtró por un filtro húmedo y después se aciduló con ácido clorhídrico diluido. Precipitó un sólido blanco amarillento que se extrajo con éter. Después de eliminar la mayor parte del disolven-

* Método de Peel et. al (10) con algunas modificaciones: Uso de hidrato de hidrazina en lugar del sulfato, filtración de la solución alcalina antes de la reducción,

te cristalizó una sustancia de color amarillo pálido de p.f. 108-109°. Recristalizada de alcohol fundió a 112-113°. La sustancia se disuelve parcialmente en solución de hidróxido de sodio; su solución alcalina de un color rojo pasajero con solución de nitroprusiato de sodio. Con ácido sulfúrico concentrado en caliente da coloración verde. Por análisis cualitativo se vió que no contiene nitrógeno ni yodo, y que contiene estaño.

Anál. Calc. para 4-metoxi-tiofenolato estánico, $C_{28}H_{28}O_4S_4Sn$:

	S, 18.97; Sn, 17.58.
Encontrado:	S, 18.98; Sn, 17.59% (determinado por calcinación y considerando las cenizas como SnO_2).

Peso molecular. Calc.: 657.2

Encontrado (Rast): 647

Equivalente de neutralización (suponiendo que se forma 4-metoxi-tiofenolato de sodio y estanato de sodio, o sea P.M./6: 112.5 Encontrado, (disolviendo el compuesto en acetona y titulando con NaOH 0.1 N y fenolftaleína como indicador): 133.

3,5-diyodo-nitrobenceno.—(5). 7.8 g. (0.02 mol.) de 2,6-diyodo-4-nitroanilina suspendidos en 100 ml. de ácido acético glacial se diazotaron a temperatura ambiente con una mezcla de 2.8 g. (0.04 mol.) de nitrato de sodio en 10 ml. de ácido sulfúrico concentrado. La mayor parte de la amina se disolvió. La solución de la sal de diazonio se vertió en 300 ml. de agua con hielo, se filtró y después se agregó poco a poco sobre 1000 ml. de alcohol hirviendo al cual se le habían agregado previamente 5 g. de sulfato de cobre pulverizado. Después se concentró la solución hasta la mitad de su volumen y se dejó enfriar. Aparecieron cristales en forma de agujas amarillas. Se vertió la mezcla en agua y se filtraron los cristales. Se purificó el producto por cristalización de metanol, decolorando con carbón activo, obteniéndose 5 g. de agujas o prismas de color amarillo pálido y de p.f. 104-105° (67% del rendimiento teórico).

3,5-diyodo-anilina.—Por reducción del 3,5-diyodo-nitrobenceno con cloruro estanoso y ácido clorhídrico (5). Cristalizado

de éter p.f. 107-110°. Acetato: Cristalizado de metanol, p.f. 256-258°.

4,4'-dimetoxi-difenilsulfuro.-(6).—Por oxidación del 4-metoxitiofenol con agua oxigenada: 7 g. (0.05 mol.) de 4-metoxitiofenol se disolvieron en 50 ml. de una solución de hidróxido de sodio al 5% y se trataron con 10 ml. de agua oxigenada al 30%. La solución se enturbió por precipitación de un líquido amarillento; se calentó en el baño de vapor durante 30 minutos y después se enfrió con hielo con lo cual cristalizó el compuesto; se filtró, se disolvió en éter, se lavó la solución etérea con agua, se secó y se eliminó el disolvente. Quedaron como residuo 5.7 g. de un aceite (82% del rendimiento teórico) que al enfriar cristalizó. Recristalizado de alcohol dió p.f. 44°.

3,5,3',5'-Tetrayodo-4,4'-di-(4''-metoxifenilmercapto)-hidrazobenceno.—16 g. (0.00164 mol.) del correspondiente azoxisulfuro en 60 ml. de dioxano y 100 ml. de potasa alcohólica al 1.0 N y 100 ml. de benceno, se trataron con 20 g. de hidrosulfito de sodio calentando a ebullición y agitando durante cuatro horas. Después se vertió en agua, se filtró el producto, se secó y se cristalizó de cloroformo. También se puede cristalizar de éter o de benceno. 15.7 g. (98% del rendimiento teórico) de agujas blancas de p.f. 197-198°. Funde a 155° pero vuelve a solidificarse inmediatamente. Con el tiempo adquiere un tinte anaranjado.

Anál. Calc. para

$C_{26}H_{20}I_4N_2O_2S_2$: C, 32.39; H, 2.09; I, 52.66;
N, 2.91; S, 6.64; CH_3 0-6.43;

Encontrado: C, 32.90; H, 2.48; I, 52.91;
N, 2.94; S, 6.91; CH_3 0-3.82

3,5,3',5'-Tetrayodo-4,4'-di-(4''-metoxifenilmercapto)-azobenceno.—Por oxidación del correspondiente derivado hidrazo, con ácido nitroso. Se suspendió el compuesto en ácido acético glacial, se le agregó un exceso de nitrito de butilo, y se le pasó una corriente de ácido clorhídrico seco. Después se vertió la mezcla en agua, se filtró el producto, se secó y se cristalizó de cloro-

formo o de benceno. Agujas o placas anaranjadas de p.f. 257-260°. El rendimiento es prácticamente cuantitativo.

Anál. Calc. para

$C_{26}H_{18}I_4N_2O_2S_2$: C, 32.45; H, 1.89; I, 52.77;
N, 2.91; S, 6.65; CH_3 0-6.44;

Encontrado: C, 31.87; H, 1.71; I, 52.38;
N, 2.84; S, 6.65; CH_3 0-8.78

Peso molecular. Calc. 962.1.

Encontrado (Rast): 1110

Puesto que las diferencias entre los datos analíticos para este compuesto y los del correspondiente derivado azoxi son muy pequeñas debido al alto peso molecular de estos compuestos, y caen necesariamente dentro de los límites de error de los análisis, la diferenciación entre estos dos compuestos, azoxi y azo, se basó en la comparación de sus espectros de absorción con los del azoxibenceno y del azobenceno, respectivamente:

Azobenceno (en alcohol) λ máx. 316 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.35; y 438 $m\mu$, $\log \epsilon$ 2.64.

Azoxibenceno (en alcohol) λ máx. 320 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.25.

Como se ve, el azobenceno presenta un máximo de absorción característico en la región visible a 438 $m\mu$, a diferencia del azoxibenceno que no lo presenta.

Azosulfuro p.f. 257-260° (en dioxano): λ máx. 338 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.32 y 426 $m\mu$, $\log \epsilon$ 3.92.

Azoxisulfuro p.f. 229-230° (en dioxano): λ máx. 332 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.26. El espectro de absorción del azosulfuro se distingue del espectro del azoxisulfuro correspondiente y del azoxibenceno, en que presenta un máximo en la región visible y es en esto semejante al espectro del azobenceno.

Reacción del 2,6-diiodo-4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro con etilato de sodio. Se disolvió 1 g. del nitrosulfuro en benceno y se agregó una solución alcohólica de etilato de sodio. La solución se calentó durante algunos minutos a ebullición hasta eliminar el benceno. Se separaron agujas amarillas, que se filtraron, des-

pués de enfriar, y se lavaron con alcohol. Se obtuvieron 0.9 g. (aproximadamente 90% del rendimiento teórico) de producto de p.f. 228-229°. Después de recrystalizar de benceno o de benceno-alcohol, el compuesto funde a 229-230°. No se obtuvo ninguna depresión en un punto de fusión mixto entre este compuesto y el 3,5,3',5'-Tetrayodo-4,4'-(4''-metoxifenilmercapto-)-azoxibenceno.

Reducción del 2,6-diyodo-4-nitro-4'-metoxi-difenilsulfuro con zinc y sosa cáustica. Se trató 1 g. del nitrosulfuro disuelto en benceno con 2 g. de polvo de zinc y 50 ml. de solución de sosa cáustica al 5%, en caliente y agitando fuertemente. Después se extrajo con benceno, y el extracto bencénico se cristalizó de benceno-alcohol tratando con carbón activo. Se obtuvieron cristales amarillos de p.f. 220-240°, que no causaron ninguna depresión en un punto de fusión mixto con el azoxisulfuro II, y que tratándolos, disueltos en benceno, con un exceso de hidrosulfito de sodio y de solución de sosa cáustica al 5%, calentando y agitando fuertemente, extrayendo después con benceno, agitando la solución bencénica con agua oxigenada de 30% y eliminando el benceno, dieron cristales anaranjados de p.f. 240-245''. Por recrystalización de benceno fundieron a 255-260° y en un punto de fusión mixto con el azosulfuro XIV no dieron depresión.

Derivado azoxi del 2-yodo-4-nitro-4'-metoxidifenilsulfuro. 3.6 g. (0.01 mol.), del derivado nitrado disueltos en alcohol en caliente se trataron con 100 m. de solución de sosa cáustica al 5% y una pequeña cantidad de polvo de zinc. Después se vertió en agua, se extrajo con benceno, se lavó la solución bencénica con ácido sulfúrico diluido, después con agua, se secó la solución con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el disolvente. Se obtuvieron 3 g. (83% del rendimiento teórico) de cristales amarillos de p.f. 213-215°. Se pueden crystalizar de benceno, lavando con éter. A semejanza del azoxibenceno, no presentan en su espectro de absorción ningún máximo en la región visible.

Reducción del 4-nitrodifenilsulfuro con zinc y sosa cáustica. 23.1 g. (0.1 mol.) de 4-nitrodifenilsulfuro disueltos en 150 ml.

de alcohol de 96°, se trataron con 13 g. (0.2 átomo-gramo) de polvo de zinc y una solución de 16 g. (0.4 mol.) de hidróxido de sodio en 40 ml. de agua, calentando a reflujo y agitando durante dos horas. Después de enfriar, se vertió en agua, se extrajo con benceno y se concentró la solución bencénica. Se obtuvieron 19 g. (82% del rendimiento teórico) de agujas anaranjadas de p.f. 122°. Por recristalización de acetona-alcohol, p.f. 123°. Presenta un máximo de absorción a 380 m μ , log ϵ 4.58. A diferencia del azobenceno no presenta ningún máximo de absorción en la región visible (azobenceno: λ máx. 438 m μ , log ϵ 2.65). En un punto de fusión mixto entre este compuesto y el producto intermedio que se obtiene en la hidrogenación del 4-nitrodifenilsulfuro con níquel Raney (p.f. 120-123°) no se abatió el punto de fusión.

Hidrogenación de 4-nitrodifenilsulfuro con níquel Raney. Hidrogenando 23.1 g. (0.1 mol.) del compuesto disueltos en 300 ml. de alcohol a presión ambiente y con una pequeña cantidad de níquel Raney como catalizador, se obtuvo después de algunas horas de agitación, una masa cristalina de agujas amarillas, que se separaron del catalizador por extracción con benceno-éter y cristalización posterior de benceno-alcohol o de éter. Se obtuvieron 15 g. (65% del rendimiento teórico) de agujas amarillas de p.f. 120-123° como producto principal de la reacción. El compuesto presenta un máximo a 380 m μ , log ϵ 4.57 y no presenta máximo en la región visible, en lo cual se asemeja al azoxibenceno y se diferencia del azobenceno (ver ref. 1).

BIBLIOGRAFIA

1. J. IRIARTE, Comisión Impulsora y Coordinadora de la Investigación Científica. México. *Anuario*, 157 (1947).
2. S. L. BASS y T. B. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1146 (1930).
3. KEHRMAN y BAUER, *Ber.* 29, 2364 (1896); BOURGEOIS y HU-

- BER, *Rev. trav. chim.*, 31, 30 (1912); WILLGERODT y KLINGER, *J. prakt. Chem.*, 2, 85, 194 (1912).
4. C. R. HARRINGTON, *Biochem. J.* 43, 434 (1948).
 5. WILLGERODT y ARNOLD, *Ber.*, 34, 3345 (1901).
 6. TABOURY, *Bull. soc. chim. France*, 3, 33, 837 (1880).
 7. Organic Syntheses. Collective Volume, 2, 196; 604 (1943); C. NIEMANN y H. L. REDEMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1550 (1941).
 8. C. M. SUTER y H. L. HANSEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4100 (1932).
 9. MICHAEL y NORTON, *Ber.*, 11, 113 (1878); WILLGERODT y ARNOLD, *Ber.*, 34, 3344 (1901).
 10. E. W. PEEL, R. H. CLARK y E. C. WAGNER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 15, 149 (1943).