

13. Eug. Bamberger: Ueber Phenylazobenzyliden-nitronsäuremethylester.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

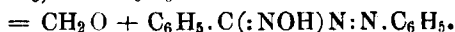
Aus Benzaldehydrazon, Amylnitrit und Pyridin entsteht Phenylazobenzaldoxim¹⁾, $C_6H_5 \cdot C(:NOH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$. Um die Formel dieses Körpers auf eine noch sicherere Grundlage zu stellen, wurde er auch auf dem folgenden, über seine Constitution keinen Zweifel lassenden Weg²⁾ dargestellt:



Phenylnitroformaldehydrazon



Phenylazobenzylidennitronsäureester.



Phenylazobenzaldoxim.

Phenylazobenzylidennitronsäureester, $C_6H_5 \cdot C(:NOOCH_3) \cdot N : N \cdot C_6H_5$.

17 g Phenylnitroformaldehydrazon blieben (in 2 Portionen) in ätherischer Lösung drei Tage lang der Einwirkung von 3 g Diazomethan überlassen. Die dann von einigen Polymethylenflocken abfiltrirte rothe Lösung wurde von der Hauptmenge des Aethers durch Destillation, vom Rest durch Abdunsten im Vacuum befreit und hinterliess eine orange gefärbte, feinkrystallinische, von einigen rubinrothen Krystallen durchsetzte Kruste (17.5 g). Da ihr ein wenig Oel anhaftete, wurde sie zunächst auf Thon abgesaugt, dann in möglichst wenig Aceton gelöst und in verdünnte Natronlauge eingetragen; es fiel ein rothes, bald erstarrendes Oel aus, während 7.9 g durch Säuren fällbares Phenylnitroformaldehydrazon in Lösung blieben.

Das Alkaliunlösliche — eine braunrothe, etwas harzige Masse — muss portionenweise durch Krystallisation aus nicht zu heissem Alkohol gereinigt weaden; wegen der Zersetzlichkeit der Substanz verfähre man dabei so rasch wie möglich. Man erhält auf diese Weise etwas über 3 g Phenylazobenzylidennitronsäuremethylester.

Derselbe bildet äusserst feine, orangerothe Nadelchen, welche bei 92° (Bad 80°) schmelzen und wie alle Nitronsäureester leicht veränderlich sind. Sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem

¹⁾ S. die Abhandlung von Bamberger und Pemsel im gleichen Heft »Ueber Nitrosirung u. s. w. von Aldehydrazonen« (S. 57).

²⁾ Vgl. diese Berichte 35, 54 [1902]. Die Versuche wurden schon vor mehreren Jahren gemeinsam mit Hrn. Grob ausgeführt (Dissert. Zürich 1899) und neuerdings von meinem Assistenten Hrn. Rüst vervollständigt.

Alkohol, leicht in Petroläther und besonders in Aether, kaum in kaltem Wasser löslich.

0.1345 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.094 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 727 mm).

C₁₄H₁₃N₃O₂. Ber. C 65.88, H 5.10, N 16.47.

Gef. » 66.08, » 5.19, » 16.54.

α-Naphtylamin erzeugt in der warmen Eisessiglösung des Esters eine violette, auf Zusatz von etwas Salzsäure an Intensität zunehmende Färbung.

Der Ester zerfällt so leicht in

Phenylazobenzaldoxim, C₆H₅.C(:NOH)N:N.C₆H₅,

und Formaldehyd, dass der Geruch des Letzteren schon beim Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther (Kochp. 50–70°) bemerkbar wird. Kochendes Wasser — sonst das geeignetste Mittel, um Arylazonitronsäureester in Aldehyd und Arylazoaldoxime zu zerlegen¹⁾ — ist in diesem Fall wegen seiner verharzenden Wirkung unzweckmässig und durch siedenden Alkohol zu ersetzen. Bei der Behandlung mit Letzterem entwickelt der Nitronsäureester intensiven Formaldehydgeruch; nach andertbalbstündigem Kochen wurde die Lösung in verdünnte Natronlauge gegossen, von wenig Harz filtrirt und mit Schwefelsäure das Phenylazobenzaldoxim in gelben Flocken gefällt. Nach einmaliger Krystallisation aus Benzol-Ligroin schmolz das Rohproduct constant bei 134–135° (Bad 110°) und bildete orangegelbe, verfilzte, bronceglänzende Nadelchen, durchweg identisch mit dem aus Benzaldehydrazon und Amylnitrit dargestellten²⁾ Präparat; insbesondere wurde die Uebereinstimmung im Verhalten gegen kochende verdünnte und gegen kalte concentrirte Salzsäure festgestellt.

In gleicher Weise wurden auch die von der Darstellung des reinen Phenylazobenzylidennitronsäureesters hinterbliebenen, alkoholischen Mutterlaugen auf Phenylazobenzaldoxim (0.5 g) verarbeitet, welches sich darin neben unverändertem Phenylnitroformaldehydrazon (0.3 g) vorfand. Beide wurden durch fractionirten Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur alkalischen Lösung getrennt; das Azooxim fällt zuerst aus.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 35, 55, 70, 82, 85, 88 [1902].

²⁾ Vgl. die im gleichen Heft (S. 57) befindliche Mittheilung von Bamberger und Pemsel »Ueber Nitrosirung u. s. w. von Aldehydrazonen«.