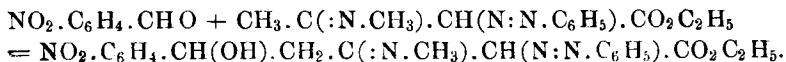


269. B. Prager: Ueber die Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Benzolazoacetessigester.

(Eingegangen am 29. April 1903.)

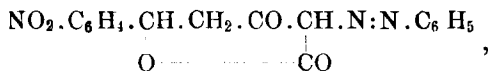
Wie vor einiger Zeit (diese Berichte 35, 1866 [1902]) berichtet worden ist, verläuft die Reaction zwischen *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzolazo-methylamino-crotonsäureester im Sinne der folgenden Gleichung:



Das Reactionsproduct spaltet, wie gleichfalls schon mitgetheilt wurde, bei gelinder Einwirkung von Säure Methylamin ab und geht in 2-Benzolazo-5-*p*-Nitrophenyl-Pentanol-(5)-on-(3)-säure-(1)-Aethylester,



über. Letztere Verbindung konnte nun möglicher Weise auch durch Addition von *p*-Nitrobenzaldehyd an Benzolazoacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, herstellbar sein. Der Versuch ergab indessen, dass Benzolazoacetessigester im Gegensatz zu dem so leicht reagirenden Aminoazokörper auch bei stundenlangem Kochen mit *p*-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung nicht verändert wird. Eine Reaction tritt erst ein (und zwar schon in der Kälte), wenn dem Reaktionsgemisch fixes Alkali als Condensationsmittel hinzugefügt wird; Ammoniak, Methylamin und Piperidin üben diese Wirkung nicht aus. Die durch Anwesenheit von Natronlauge herbeigeführte Reaction führte aber nicht zu dem erwarteten Additionsproduct, sondern es bildet sich nach der bekannten Claisen'schen Reaction das Derivat des Nitrobenzalacetessigesters, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. Die Verbindung wird zunächst in Form ihres Natriumsalzes, $\text{Na} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3$, erhalten. Durch Einwirkung kalter Säuren gewinnt man daraus den zu Grunde liegenden Azokörper $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Kochende Säuren hingegen bewirken zugleich Abspaltung der Carboxäthyl-Gruppe, sodass Benzolazo-Nitrobenzalacetone, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten wird. Es sei daran erinnert, dass die oben erwähnte Hydroxylverbindung, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, kein ähnliches Verhalten zeigt; sie spaltet bei stundenlangem Kochen mit Säuren Alkohol, nicht aber Carboxäthyl ab, und geht in das Lacton,



über.

Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd und Benzolazoacetessigester in Gegenwart von Aetznatron.

2-Benzolazo-5-*p*-Nitrophenyl-Penten-(4)-on-(3)-säure-(1)-Aethylester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$.

Man löst 9.3 g Benzolazoacetessigester und 6.0 g *p*-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm Alkohol und fügt zu der ca. 20° warmen Lösung 9 ccm 15-procentiger Natronlauge. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung gelber, sternförmig angeordneter Kryställchen; nach Verlauf einer Stunde ist sie beendet. Man filtrirt alsdann den Krystallbrei ab, wäscht mit Alkohol und trocknet im Vacuum. Das so erhaltene orangefarbene Pulver ist die Natriumverbindung des oben genannten Körpers und entspricht der Zusammensetzung $\text{Na} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3$. Die Ausbeute beträgt 9.7 g.

0.2075 g Sbst.: 0.0398 g Na_2SO_4 . — 0.2070 g Sbst.: 0.0382 g Na_2SO_4 . — 0.1606 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 765 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3\text{Na}$. Ber. Na 5.91, N 10.80.
Gef. » 6.21, 5.98, » 10.55.

Das Natriumsalz ist in Alkohol und kaltem Wasser sehr wenig löslich; in viel siedendem Wasser löst es sich ohne Rückstand, aber mit nur schwacher Färbung auf. Zur Ueberführung in den freien Ester werden 2 g der Natriumverbindung in 180 ccm siedenden Wassers gelöst und die abgekühlte Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält 1.2 g eines schwach gelben Pulvers, dessen Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ entspricht.

0.1193 g Sbst.: 0.2729 g CO_2 , 0.0460 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 0.3253 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1536 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 764 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 62.12, H 4.63, N 11.44.
Gef. » 62.39, 61.95, » 4.28, 4.31, » 11.36.

Die Substanz ist in Alkohol und Eisessig leicht, in anderen Solventien wenig löslich; die alkoholische Lösung ist nur schwach gelb gefärbt; auf Zusatz von Natronlauge wird daraus das oben beschriebene Natriumsalz wiedererhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit stark grünlich-gelber Farbe. Beim Erhitzen färbt sich die Verbindung oberhalb 100° zunächst dunkler und schäumt gegen 155° auf. Beim Kochen mit Säuren spaltet sie leicht die Gruppe $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ab.

Zur

Darstellung von Benzolazo-*p*-Nitrobenzal-Aceton,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

suspendirt man am besten das Natriumsalz $\text{Na} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3$ in siedendem Wasser und kocht nach Zusatz von Salzsäure noch etwa fünf

Minuten; alsdann filtrirt man den orangefarbenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet bei 100°. Die Substanz kann aus viel Xylol in hellorangefarbenen, verfilzten Krystallen erhalten werden.

0.1397 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1067 g Sbst.: 12.4 ccm N (18.5°, 764 mm).

C₁₆H₁₃O₄N₃. Ber. C 61.73, H 4.18, N 13.55.

Gef. » 61.79, » 4.34, » 13.46.

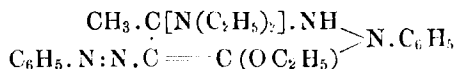
Die Verbindung ist in den meisten Solventien unlöslich; beim Erhitzen schwärzt sie sich gegen 195° und schmilzt bei 210° unter Aufschäumen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist feurig orangeroth gefärbt.

Berlin, Laboratorium im Hofmannhause, April 1903.

270. B. Prager: Ueber fettaromatische Aminoazokörper. III.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der ersten Mittheilung (diese Berichte 34, 3600 [1901]) wurde berichtet, dass die Einwirkung von Diazobenzol auf Diäthylaminocrotonsäureester, CH₃.C[N(C₂H₅)₂]:CH.CO₂C₂H₅, zu einer Verbindung führt, deren Eigenschaften von den aus Amino- oder Methylamino-Crotonsäureester entstehenden »normalen« Azokörpern, CH₃.C(:N.R).CH(N:N.C₆H₅).CO₂C₂H₅, wesentlich abweichen, und für welche unter Vorbehalt die Bruttoformel C₂₂H₂₉ON₅ und die Structurformel



aufgestellt wurden. Beide Formeln sind durch die im Folgenden mitgetheilten Versuche bestätigt worden und können nunmehr als sicher gestellt betrachtet werden. Die Verbindung C₂₂H₂₉ON₅ ist danach als 1-Phenyl-3-methyl-3-diäthylamino-4-benzolazo-5-äthoxy-pyrazolin zu bezeichnen.

I. Darstellung der Verbindung C₂₂H₂₉ON₅.

Die empirische Formel C₂₂H₂₉ON₅ führt zu der Annahme, dass Diazobenzol und Diäthylaminocrotonsäureester im Molekularverhältniss 2 : 1 mit einander in Reaction treten. In der That liess sich die Ausbeute durch entsprechend gewählte Mengenverhältnisse von 36 auf 74.8 pCt. der Theorie (in beiden Fällen auf Anilin berechnet) erhöhen. Man verfährt zweckmässig in folgender Weise: