

397. Friedrich J. Alway und Arthur B. Walker:
Die Nitrosobenzoësäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Nebraska Wesleyan-Universität.]

(Eingegangen am 20. Juni 1903.)

Ciamician und Silber¹⁾ haben *o*-Nitrosobenzoësäure durch die Einwirkung von Licht auf Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Aus Lösungen dieses Aldehydes in Methylalkohol und in Aethylalkohol haben sie in entsprechender Reaction ϕ -Nitrosobenzoësäure-Methyl- und -Aethyl-Ester erhalten. Wir haben sowohl diese beiden Ester als auch die *m*-Nitrosobenzoësäure-Methyl- und -Aethyl Ester, ferner die *p*-Nitrosobenzoësäure-Methyl-, -Aethyl- und -Isobutyl-Ester aus dem entsprechenden Nitrosobenzoësäureester dargestellt, nämlich durch Reduction mittels Zinkstaub und Essigsäure. Die so erhaltenen Hydroxylaminverbindungen wurden, ohne weitere Reinigung, oxydirt; nebenbei bildete sich stets der entsprechende Azoxybenzoësäureester. Derselbe ist von dem Nitrosobenzoësäureester jedoch leicht trennbar, da dieser mit Wasserdampf flüchtig ist, während jener nicht flüchtig ist. Die *p*-Nitrosobenzoësäureester sind in der Farbe dem *p*-Nitrosobenzaldehyd ähnlich. In gelöstem und in geschmolzenem Zustande sind sie grün, in festem Zustande gelb.

Meyer und Dahlem²⁾ haben erst kürzlich die *m*- und *p*-Azoxybenzoësäureester aus den entsprechenden Silbersalzen durch Einwirkung von Jodalkylen dargestellt. Wir hatten die betr. Körper bereits rein erhalten und analysirt, und auch ihre Constitution bestimmt, als die eben erwähnte Veröffentlichung erschien.

Experimenteller Theil.

o-Nitrosobenzoësäure-methylester, $\text{ON.C}_6\text{H}_4.\text{COOCH}_3$.

Zu einer unter 30° gehaltenen Lösung von 5 g *o*-Nitrosobenzoësäuremethylester in 50 ccm Alkohol und 12 ccm Eisessig giebt man portionsweise 5 g Zinkstaub. Das Zink geht in Lösung, die eine braun-gelbe Farbe annimmt. Dieselbe wird gleich in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, unter Umrühren, eingegossen. Das Ganze wird dann der Dampfdestillation unterworfen. In der Vorlage sammelt sich eine grüne Lösung, aus welcher sich beim Abkühlen Krystalle abscheiden. Dieselben bilden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig lange, farblose Nadeln, welche bei 153° (uncorr.) zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901]; 35, 1080, 1897, 3596 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 326, 331 [1903]; Chem. Centralblatt 1903, I 1130.

o-Nitrosobenzoësäure äthylester, $\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Dieser Körper wurde aus dem *o*-Nitrosobenzoësäureäthylester nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Er bildet ein weisses Pulver, welches bei 120—121° (uncorr.) zu einer smaradgrünen Flüssigkeit schmilzt.

m-Nitrosobenzoësäure-methylester, $\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOCH}_3$.

Zu einer Lösung von 20 g *m*-Nitrosobenzoësäuremethylester in 200 ccm Alkohol fügt man 30 ccm Eisessig und, unter Kühlung, 17.5 g Zinkstaub. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, aus welcher sich weisse Krystalle abscheiden. Das rohe Reductionsproduct wird in eine Mischung von verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat eingegossen. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Der so erhaltene, weisse Rückstand wird mit Wasser übergossen und der Dampfdestillation unterworfen. Im Destillirkolben bildet sich zunächst eine grüne Lösung, die sich entfärbt, wenn Dampf durchgeleitet wird, während sich ein grünes Destillat in der Vorlage ansammelt. Beim Abkühlen des Letzteren scheidet sich der weisse Nitrosokörper aus. Im Destillirkolben bleiben braune Blättchen des unten beschriebenen *m*-Azoxybenzoësäureesters zurück. Die Ausbeute an rohem Nitrosokörper beträgt 8 g und an rohem Azoxykörper 3 g. Die Ausbeute ist gleich gross, wenn man das Oxydationsproduct, ohne vorheriges Abfiltriren, der Dampfdestillation unterwirft. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig ist der Ester rein.

Der *m*-Nitrosobenzoësäuremethylester bildet weisse Krystalle vom Schmp. 93° (corr.). In geschmolzenem Zustande ist er grün und in Lösung grün oder blaugrün.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 58.2, H 4.2, N 8.5.

Gef. » 58.2, » 4.3, » 8.7.

m-Azoxybenzoësäure-methylester, $\text{ON}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOCH}_3)_2$.

Dieser Körper wird als Nebenproduct bei der Darstellung des *m*-Nitrosobenzoësäureesters erhalten. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet er orange gefärbte Nadeln vom Schmp. 136—136½° (corr.), leicht löslich in heissem Eisessig, schwer löslich in kaltem Eisessig und in heissem Alkohol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 61.2, H 4.4, N 8.9.

Gef. » 61.6, » 4.8, » 8.6.

o-Nitrosobenzoësäuremethylester, $\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOCH}_3$.

Dieser Körper wurde, wie die isomere Verbindung, aus 20 g *o*-Nitrosobenzoësäuremethylester, unter Anwendung von 20 g Zinkstaub, 60 ccm Eisessig und 200 ccm Alkohol, dargestellt. Das rohe Reduc-

tionsproduct wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt. Das Oxydationsproduct wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei der Nitrosoester mit dem Dampf überging. Eine graue, feste Substanz, die hauptsächlich aus dem *p*-Azoxybenzoësäuremethylester bestand, blieb im Destillirkolben zurück. Die Ausbeute an Nitrosokörper betrug 5.1 g und die an Azoxykörper 6.2 g. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der *p*-Nitrosobenzoësäuremethylester rein erhalten; er bildete dann strohgelbe Nadeln vom Schmp. 128—129^{1/2}^o (corr.), welche zu einer grünen Flüssigkeit schmolzen und grüne Lösungen ergaben. Der Ester ist leicht löslich in heissem Eisessig und in heissem Alkohol aber schwer löslich in diesen beiden Lösungsmitteln in der Kälte.

C₈H₇O₃N. Ber. C 58.2, H 4.2, N 8.5.

Gef. » 58.6, » 4.3, » 8.4, 8.6.

o-Azoxybenzoësäure-methylester, ON₂(C₆H₄.COOCH₃)₂.

Der rohe Ester, welcher als Nebenproduct bei der Darstellung von *p*-Nitrosobenzoësäuremethylester entstand, wurde dreimal aus Eisessig und endlich, nach halbstündigem Kochen mit Thierkohle, aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet fleischrothe Nadeln vom Schmp. 206.5—207.5^o (corr.), ist ziemlich löslich in heissem Eisessig, schwer löslich in kaltem Eisessig und in heissem Alkohol, und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Die rothe Färbung wird wahrscheinlich durch eine Spur *p*-Azobenzoësäuremethylester verursacht. Meyer und Dahlem haben aus Jodalkyl und den Silbersalzen der entsprechenden Säuren *p*-Azoxybenzoësäuremethylester in gelben Nadeln und *p*-Azobenzoësäuremethylester in rothen Nadeln erhalten.

C₁₆H₁₄O₅N₂. Ber. C 61.2, H 4.4, N 8.9.

Gef. » 61.0, 61.7, » 4.5, 4.7, » 9.2.

Die Untersuchung der Nitrosobenzoësäureester und anderer Nitrosoester wird in diesem Laboratorium fortgeführt werden.

Meinem Assistenten, Hrn. W. D. Bonner, der die Analysen der oben beschriebenen Körper ausgeführt hat, statue ich auch an dieser Stelle meinen Dank ab.]

University Place (Neb., U. S. A.), den 5. Juni 1903.