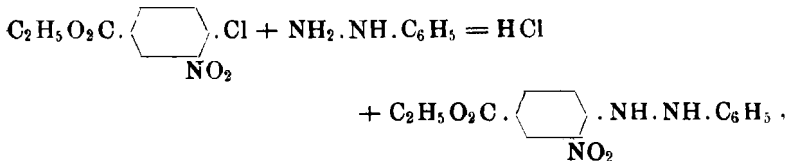


31. A. Werner und W. Peters:

Ueber die Condensation von Phenylhydrazin mit *p*-Chlor-*m*-nitro-benzoësäureester.

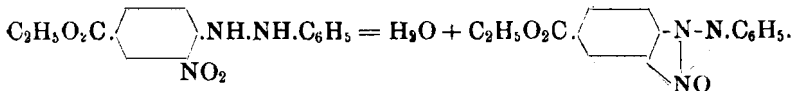
(Eingegangen am 2. Januar 1906.)

Die im Folgenden beschriebenen, schon vor mehreren Jahren ausgeführten Versuche¹⁾ bezweckten, im Anschluss an die Arbeit von A. Werner und E. Stiasny über Nitrazo- und Nitrazooxy-Verbindungen²⁾, das damals noch unbekannte *o*-Nitrazobenzol darzustellen. Diese Versuche führten nicht zum Ziele, doch ergaben sie eine Reihe von Verbindungen, deren Kenntniss einiges Interesse beanspruchen kann. Das *o*-Nitrazobenzol ist in der Zwischenzeit von E. Bamberger³⁾ durch Condensation von *o*-Nitrosnitrobenzol mit Anilin dargestellt worden, sodass nun alle drei isomeren Mononitrazobenzole bekannt sind. Der Weg, auf dem wir zum *o*-Nitrazobenzol zu gelangen gedachten, war kurz folgender: *p*-Chlor-*m*-nitrobenzoësäureester sollte nach folgendem Schema mit Phenylhydrazin condensirt werden:



und nach Ueberführung des Hydrazokörpers in den Azokörper sollte die Carboxylgruppe eliminirt werden.

Bei der Ausführung sind wir aber Schwierigkeiten begegnet, weil sich die in Orthostellung befindliche Nitrogruppe mit der Hydrazogruppe unter Ringschluss sehr leicht condensirt:



Lässt man käufliches Phenylhydrazin auf *p*-Chlor-*m*-nitrobenzoësäureester einwirken, so erhält man stets an Stelle des Hydrazokörpers den Aznitrosokörper. Reinigt man aber das Phenylhydrazin durch Destillation und bringt es in ganz farblosem Zustande zur Einwirkung, so lässt sich der gesuchte Hydrazokörper gewinnen, den man durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in den *o*-Nitroazobenzol-

¹⁾ W. Peters, Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1.2.4-Chlornitrobenzoësäure, Dissertation, Zürich 1901.

²⁾ Diese Berichte 32, 3256 [1899]. ³⁾ Diese Berichte 36, 3818 [1903].

p-carbonsäureester überführen kann. Beim Versuch, letztere Verbindung durch Einwirkung von Hydrazin in das Säurehydrazid zu verwandeln, um von diesem aus über das Azid zum *o*-Nitro-*p*-amidoazobenzol zu gelangen, trat jedoch wieder Condensation zum Aznitrosokörper ein, sodass sich der eingeschlagene Weg als ungeeignet erwies. Das gebildete Hydrazid des Aznitrosokörpers wurde noch in das Azid und dieses in das entsprechende Urethan übergeführt. Aus Letzterem wurde das Amidoaznitrosobenzol gewonnen und durch die Acetylverbindung charakterisirt. Durch Reduction der Aznitrosoverbindungen konnten die entsprechenden Azimidokörper dargestellt werden.

Ueber die dargestellten Verbindungen soll im Folgenden kurz berichtet werden.

Phenyl-aznitrosobenzol-carbonsäureester.

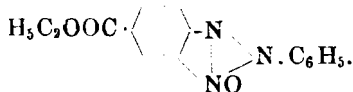
Ein Gemisch von zwei Mol.-Gew. käuflichem Phenylhydrazin und einem Mol.-Gew. *p*-Chlor-*m*-nitrobenzoesäureester wurde in einer breiten, unten zu einer Kugel ausgeblasenen Glasröhre auf dem Wasserbade während zweier Stunden auf 90° erhitzt. Ueberhitzen ist zu vermeiden, weil sich sonst bei der Reaction verharzte Producte bilden. Allmählich scheidet sich in Folge der eintretenden Reaction salzsaures Phenylhydrazin aus, und die Lösung färbt sich dunkelroth. Nach Verlauf von zwei Stunden wurde das salzsaure Phenylhydrazin mit verdünnter Salzsäure (1:4) drei bis vier Mal ausgezogen, der Rückstand in Aether aufgenommen und im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Beim Verdunsten des Aethers blieben lange, fast farblose, nadelförmige Krystalle zurück, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt bei 105°, ist in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Salzsäure aber unlöslich.

0.2000 g Sbst.: 0.4642 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.0806 g Sbst.: 11 cem N (18.5°, 724 mm).

C₁₅H₁₃O₃N₃. Ber. C 63.60, H 4.58, N 14.84.

Gef. » 63.30, » 4.78, » 14.91.

Dieser Zusammensetzung entspricht folgende Constitution:



Phenyl-aznitrosobenzol-carbonsäure, HO₂C·C₆H₅:N₃O·C₆H₅.

Zur Darstellung der freien Carbonsäure werden 5 g Ester in warmem, verdünntem Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von überschüssiger Kalilauge während 10 Minuten auf dem Wasserbade bis

zur vollkommenen Verseifung erhitzt. Das Ende der Reaction lässt sich daran erkennen, dass bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung kein unzersetzter Ester mehr ausfällt. Fügt man dann nach Erkalten der Lösung verdünnte Salzsäure zu, so fällt ein gelatinöser, fluorescirender Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wird. Er lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bildet dann farblose, seidenglänzende, sehr feine Nadeln, die bei 250° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

0.0872 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.0609 g Sbst.: 9.5 cem N (17°, 725 mm).

C₁₃H₉O₃N₃. Ber. C 61.17, H 3.60, N 16.46.
Gef. » 60.98, » 3.90, » 16.41.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes löst man die Carbonsäure auf dem Wasserbade in wenig Alkohol und fügt, nachdem alles in Lösung gegangen ist, etwas conc. Kalilauge im Ueberschuss hinzu und erwärmt nun das Gemisch, bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz nach und nach in farblosen, feinnadeligen Krystallen ab, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Aus der Mutterlauge kann man beim Verdunsten des Alkohols noch weitere Mengen des Salzes erhalten, das zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wird.

0.0554 g Sbst. ergab beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0.0391 g. Die Differenz von 0.0163 g wurde auf K berechnet.

0.1233 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0332 g H₂O. — 0.0537 g Sbst.: 7 cem N (16°, 715 mm).

C₁₃H₈O₃N₃K. Ber. K 13.19, C 53.24, H 3.00, N 14.25.
Gef. » 13.19, » 53.06, » 2.73, » 14.34.

Hydrazid der Phenyl-aznitrosobenzol-carbonsäure, NH₂.NH.CO.C₆H₅:N₃O.C₆H₅.

1 g des Aznitrosocarbonsäureesters und 5 g käuflichen 50-procentigen Hydrazinhydrats werden in einem kleinen Kölbchen mit Rückflusskühler während einer Stunde auf dem Sandbade erhitzt. Der Ester schmilzt zunächst und schwimmt als Oel auf dem Hydrazinhydrat; nach einer Viertelstunde beginnt sich ein gelber Krystallbrei auszuscheiden, und nach Verlauf einer weiteren Viertelstunde ist fast die ganze Masse erstarrt. Man lässt nun erkalten, zertheilt den harten Krystallbrei, wäscht ihn mit kaltem Wasser und verdünntem Alkohol aus und presst ihn auf der Thonplatte ab. Aus Alkohol erhält man keine Krystalle, sondern nur gallertartige Flocken, die sich beim Absaugen zusammenballen und beim Trocknen zusammenschrumpfen.

Auch mit anderen Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton, wurden keine besseren Resultate erzielt. Die Verbindung schmilzt bei 220°.

0.1048 g Sbst.: 0.2215 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.0606 g Sbst.: 14 ccm N (15°, 725 mm).

C₁₃H₁₁O₂N₅. Ber. C 57.99, H 4.08, N 26.02.
Gef. » 57.74, » 4.08, » 25.74.

Phenyl-aznitrosobenzol-carbonsäureazid,
N₃.CO.C₆H₅:N₃O.C₆H₅.

1 g Hydrazid wird in 50 ccm heissem Wasser gelöst, was bei ständigem Erhitzen etwa eine halbe Stunde erfordert. Zur filtrirten, klaren Lösung setzt man nach dem Erkalten etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitritlösung zu. Nachdem das Ganze durch eine Kältemischung auf ungefähr 0° abgekühlt ist, wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert, worauf fast momentan ein schön gelber Niederschlag ausfällt. Er wird abgesaugt, mehrere Male mit warmem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Beim Umkrystallisiren aus Benzol entstehen feine, gelbe Nadeln, die bei 140° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

0.0828 g Sbst.: 0.1691 g CO₂, 0.022 g H₂O. — 0.0168 g Sbst.: 13 ccm N (15.5°, 704 mm).

C₁₃H₈O₂N₆. Ber. C 55.72, H 2.86, N 30.00.
Gef. » 55.69, » 2.96, » 30.02.

Phenyl-aznitrosobenzol-urethan, C₆H₅.ON₃:C₆H₅.NH.COOC₂H₅.

Löst man das Phenylaznitrosocarbonsäureazid in absolutem Alkohol und erhitzt die Lösung am Rückflusskühler auf freier Flamme während fünf bis sechs Stunden, so krystallisiren aus der concentrirten alkoholischen Lösung nach einiger Zeit schöne, schwach gelb gefärbte Nadeln aus. Sie werden abgesaugt, mehrere Male mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 215°.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann man mit Wasser noch etwas weniger reines Product gewinnen. Die Verbindung ist in heissem Wasser, und Alkohol, ebenso in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton löslich.

0.0770 g Sbst.: 0.1702 g CO₂, 0.0237 g H₂O. — 1.06 ccm N (13°, 741 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₄. Ber. C 60.40, H 4.69, N 19.46.
Gef. » 60.28, » 4.86, » 19.63.

Amido-phenyl-aznitrosobenzol, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man das beschriebene Urethan in absolutem Alkohol, fügt in der Wärme alkoholische Natronlauge im Ueberschuss zu und hält die Mischung während dreier Stunden auf dem Sandbade in lebhaftem Sieden. Die erkaltete, concentrirte Lösung scheidet flimmernde, goldgelbe Blättchen ab, die sich beim Stehen im Eisschrank bedeutend vermehren. Abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und verschiedene Male aus Alkohol umkrystallisirt, verlieren sie den ursprünglichen goldgelben Glanz und gehen in grünlichgelbe, nadelförmige Krystalle über, die bei 180° schmelzen und in heissem Wasser, ferner in Alkohol, Aether, Eisessig und in Benzol löslich sind. Das salzsaure Salz, welches farblos ist, löst sich ziemlich leicht in Wasser.

0.1162 g Sbst.: 0.2705 g CO_2 . 0.0500 g H_2O . — 0.1264 g Sbst.: 28.6 ccm N (19° 722 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_4$. Ber. C 63.71, H 4.42, N 24.77.
Gef. » 63.48, » 4.89, » 24.63.

Acetylamido-phenyl-aznitrosobenzol,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Amidophenylaznitrosobenzol wurde in der Kälte mit überschüssigem Essigsäureanhydrid überschichtet. Hierbei löste es sich langsam auf, und nach etwa 4 Stunden war die Auflösung vollständig, worauf eine langsame Ausscheidung von farblosen, glänzenden Nadeln des Acetylderivates erfolgte. Sie wurden abfiltrirt und mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Acetylderivat löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; es schmilzt bei 233° .

0.0773 g Sbst.: 20.97 ccm N (19° , 727 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 20.89. Gef. N 20.7.

Phenyl-azimidobenzol-carbonsäureester,
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : \text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Ans dem Phenylaznitrosobenzolcarbonsäureester erhält man durch Reduction eine Azimidoverbindung, den Phenylazimidobenzolcarbonsäureester. Zur Darstellung wird 1 g Aznitrosoester zu einer Lösung von 2 g Zinnchlorür in 10 g concentrirter Salzsäure gegeben und das Gemisch während einer halben Stunde fast zum Sieden erhitzt. Der Ester schmilzt und löst sich langsam in der concentrirten Salzsäure, wobei gleichzeitig Reduction und Abscheidung des Imidokörpers in flockigen Krystallen erfolgt. Nach einer halben Stunde lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und zieht das Ganze mehrere Mal mit Aether aus. Nach Verdunsten des Aethers bleibt eine farblose Substanz zurück, die aus Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln vom

Schmp. 84° erhalten wird. Die Verbindung löst sich in den gewöhnlichen organischen Solventien, wie Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton leicht auf.

0.1028 g Sbst.: 0.2524 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.0624 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 726 mm).

C₁₅H₁₃O₂N₃. Ber. C 67.04, H 4.87, N 15.73.

Gef. » 66.95, » 4.99, » 15.73.

Phenyl-azimidobenzol-carbonsäure, C₆H₅.N₃:C₆H₅.COOH.

Um die Phenylazimidobenzolcarbonsäure darzustellen, löst man 2 g des soeben beschriebenen Esters in heissem Alkohol auf und erhitzt die mit überschüssiger Kalilauge versetzte Lösung bis zur vollständigen Verseifung des Esters (10 Minuten). Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der mit Wasser verdünnten und filtrirten Lösung fällt Phenylazimidobenzolcarbonsäure in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages aus, der sich bald zusammenballt. Man saugt ihn ab, wäscht mit viel kaltem Wasser nach und trocknet auf einer Thonplatte. Weder aus Alkohol, noch aus anderen Lösungsmitteln lässt sich die Säure in schönen Krystallen erhalten. Dagegen zeichnet sie sich durch Sublimationsfähigkeit aus und unterscheidet sich hierdurch charakteristisch von der Phenylaznitrosobenzolcarbonsäure. Die durch Sublimation in schönen Nadeln gewonnene Säure zeigt den Schmp. 232° und ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich.

0.0568 g Sbst.: 0.1359 g CO₂, 0.0220 g H₂O. — 0.0518 g Sbst.: 8.4 ccm N (19°, 726 mm).

C₁₃H₉O₂N₃. Ber. C 65.26, H 3.77, N 17.57.

Gef. » 65.22, » 4.30, » 17.55.

o-Nitro-hydrazobenzol-*p*-carbonsäureester,

C₂H₅ OOC.(NO₂)C₆H₃.NH.NH.C₆H₅.

Erhitzt man die Mischung von zwei Mol.-Gew. frisch destillirtem, möglichst reinem, krystallisirtem Phenylhydrazin und einem Mol.-Gew. Nitrochlorbenzoësäureester während zweier Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab. Das Reaktionsgemisch färbt sich roth, aber viel weniger intensiv, als bei Anwendung von nicht gereinigtem Phenylhydrazin. Nach Beendigung der Reaction wird das gebildete salzsaure Phenylhydrazin durch mehrmaliges Waschen mit verdünnter Salzsäure (1:4) ausgezogen und der Rückstand in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung bleiben gelbrothe Krystalle zurück, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 129° schmelzen. Die Krystalle des so erhaltenen Hydrazokörpers sind in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich.

0.0927 g Sbst.: 0.2034 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.0607 g Sbst: 7.7 ccm N (18°, 722 mm).

C₁₅H₁₅O₄N₃. Ber. C 59.80, H 4.99, N 13.95.
Gef. » 59.84, » 5.14, » 13.88.

o-Nitro-azobenzol-*p*-carbonsäureester,
C₂H₅ OOC.(NO₂)C₆H₃.N₂.C₆H₅.

Wenn man den soeben beschriebenen Hydrazokörper mit gelbem Quecksilberoxyd behandelt, so wird er zur Azoverbindung oxydirt.

Zu diesem Zwecke löst man 2 g Hydrazoverbindung in siedendem absolutem Alkohol auf und setzt nach und nach gelbes Quecksilberoxyd hinzu. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis neue Mengen von Quecksilberoxyd nicht mehr geschwärzt werden. Die Lösung verändert im Laufe der Reaction ihre Farbe von gelb in roth und scheidet nach dem Filtriren und Erkalten in kurzer Zeit prächtige, rothe Nadeln des Azokörpers aus, die den Schmp. 139° zeigen.

0.1210 g Sbst.: 0.2619 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 16.6 ccm N (725 mm).

C₁₅H₁₃O₄N₃. Ber. C 60.20, H 4.35, N 14.05.
Gef. » 60.02, » 4.63, » 14.23.

Umwandelung des *o*-Nitro-azobenzol-carbonsäureesters in das Azid der Phenyl-aznitrosobenzol-carbonsäure.

Ueberschichtet man *o*-Nitroazobenzolcarbonsäureester mit überschüssigem 50-procentigem Hydrazinhydrat und erhitzt das Gemisch während einer Stunde mit Rückflusskühler auf dem Sandbade, so schwimmt zunächst der geschmolzene Azokörper in rothgelben Tropfen auf der Lösung. Nach und nach scheidet sich aber ein Krystallbrei aus, der auch nach einiger Zeit die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Löst man das so erhaltene Hydrazid in heissem Wasser, setzt der filtrirten, erkalteten Lösung Natriumnitrit zu und kühlt dann das Ganze in einer Kältemischung gut ab, so scheidet sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das Azid als schön gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 142° erhalten wird. Die Identität mit dem früher beschriebenen Azid wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung und durch den unveränderten Schmelzpunkt eines innigen Gemisches beider Substanzen bestätigt.

o-Nitro-azobenzol-*p*-carbonsäure, HOOC.(NO₂)C₆H₃.N₂.C₆H₅.

Um zu dieser Carbonsäure zu gelangen, erwärmte man ihren Ester, in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Kalilauge im Ueberschuss so lange am Rückflusskühler, bis er vollständig verseift war,

was daran zu erkennen war, dass bei Wasserzusatz aus der alkoholischen Lösung kein unveränderter Ester mehr ausfiel. Die erkaltete rothe Lösung wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, wobei ein gallertartiger, rother Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einer Thonplatte getrocknet wurde. Beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schöne rothe Nadeln vom Schmp. 215° erhalten. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Wasser.

0.0724 g Sbst.: 0.1532 g CO_2 , 0.0220 g H_2O . — 0.1129 g Sbst.: 16.05 ccm N (16° , 721 mm.)

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 57.57, H 3.32, N 15.49.

Gef. » 57.70, » 3.38, » 15.68.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1905.

32. Ernst Erdmann: Bemerkungen zur Destillation im hohen Vacuum.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium f. angewandte Chemie in Halle a/S.]

(Eingegangen am 5. Januar 1906.)

Zu der Veröffentlichung von A. Wohl und M. S. Losanitsch im letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ bemerke ich Folgendes:

Die Verfasser sind der Meinung, dass die von Dewar²⁾ nachgewiesene hohe Occlusionsfähigkeit geglühter Holzkohle für Gase bei niederer Temperatur noch nirgends für die Vacuumdestillation benutzt worden sei.

Das trifft nicht zu. Einmal ist der Anregung Dewar's sofort mit grossem Eifer und Erfolg von physikalischer Seite Folge gegeben worden. Sie hat zur Reindarstellung von Neon, Krypton und Xenon durch Valentiner und Schmidt³⁾ mittels einer Art von fractionirter Destillation der occludirten Gase im Vacuum geführt.

Sodann möchte ich erwähnen, dass Dewar's Entdeckung seit mehr als Jahresfrist im hiesigen Universitätsinstitut für angewandte Chemie zur Destillation hochsiedender Substanzen in hohem Vacuum regelmässig benutzt wird. Die Anwendung besteht in der Einschaltung eines kleinen, mit der ausgeglühten Kohle von Kokosnussschale

¹⁾ Diese Berichte 38, 4149 [1905].

²⁾ Ann. de chim. et de phys. [8] 3, 5 [1904].

³⁾ Ann. d. Phys. 18, 187 [1905], sowie Sitzungsberichte d. Kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. 38, 816 [1905].