

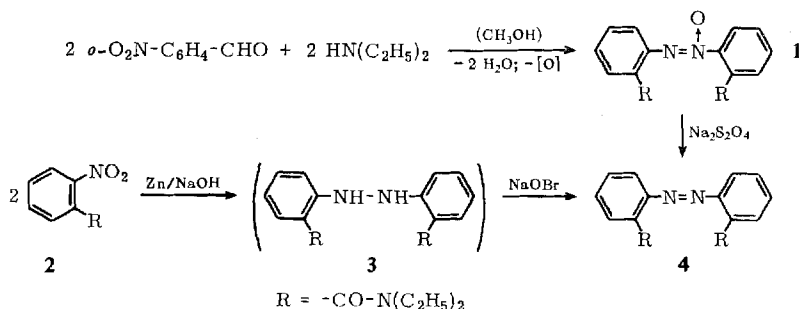
Heiner Dickhäuser¹⁾ und Fritz Kröhnke

Notiz über die Einwirkung von Diäthylamin auf *o*-Nitro-benzaldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 29. Juli 1969)

Kocht man *o*-Nitro-benzaldehyd mit 2 Moll. Diäthylamin in Methanol, so läßt sich in einer Rohausbeute von 45% blaßgelbes *o,o'*-Azoxybenzoesäure-bis-diäthylamid (**1**) gewinnen; Reduktion mit Natriumdithionit ergibt die orangefarbene Azoverbindung **4**. Das gleiche *o,o'*-Azobenzoesäure-bis-diäthylamid (**4**) entsteht (Schmp. und Misch-Schmp.), wenn man *o*-Nitro-benzoylchlorid mit Diäthylamin zum nicht isolierten *o*-Nitro-benzoesäure-diäthylamid (**2**) umsetzt, dieses mit Zinkstaub/Natronlauge zum *o,o'*-Hydrazobenzoesäure-bis-diäthylamid (**3**) reduziert und dieses mit Natriumhypobromit oxydiert.



Beschreibung der Versuche

o,o'-Azoxybenzoesäure-bis-diäthylamid (**1**): 906 mg (6 mMol) *o*-Nitro-benzaldehyd und 1.25 ccm (12 mMol) Diäthylamin werden in 6 ccm Methanol 30 Min. gekocht. Man fügt dann 6 ccm Wasser hinzu und macht mit konz. Salzsäure schwach sauer. Nach Reiben und mehrstdg. Stehenlassen bei 0° werden 540 mg (45%) **1** abgesaugt. Aus 2–3 Tln. Methanol kristallisiert man zweimal um zu gelblichen Polyedern vom Schmp. 153–154°.

C₂₂H₂₈N₄O₃ (396.5) Ber. C 66.64 H 7.12 N 14.13 Gef. C 66.95 H 7.08 N 14.05

o,o'-Azobenzoesäure-bis-diäthylamid (**4**)

a) Durch Reduktion von **1**: 1.19 g (3 mMol) **1** erhitzt man in 20 ccm 50proz. Methanol mit 650 mg Natriumdithionit-dihydrat 30 Min. auf dem Wasserbad. Bei 0° fallen 644 mg (57%) Blättchen aus, die aus wenig Aceton in dichromatfarbenen Prismen vom Schmp. 126–127° kristallisieren.

C₂₂H₂₈N₄O₂ (380.5) Ber. C 69.44 H 7.42 N 14.73 Gef. C 69.36 H 7.24 N 14.67

b) Aus *o*-Nitro-benzoylchlorid: 3.71 g (20 mMol) *o*-Nitro-benzoylchlorid werden in 10 ccm Benzol mit 6 ccm Diäthylamin in 10 ccm Benzol umgesetzt. Man läßt etwas stehen, löst dann das ausgefallene Diäthylaminhydrochlorid durch Wasserzusatz, wäscht die benzol.

¹⁾ Anhang der Dissertat. H. Dickhäuser, S. 75–80, Univ. Gießen 1960.

Phase mehrmals mit Wasser, trocknet und destilliert. Der ölige Rückstand (2) wird in Äthanol aufgenommen und mit einer warmen Lösung von 10 g *NaOH* in 30 ccm Wasser versetzt. Unter Schütteln werden nach und nach 5 g *Zinkstaub* eingetragen. Dann erwärmt man noch 40 Min. auf dem Wasserbad, trennt danach die nicht isolierte Hydrazo-Verbindung 3 mit Benzol ab, das mit Wasser gewaschen wird und schüttelt die benzol. Lösung 10 Min. mit einer *Natriumhypobromit*-Lösung aus 0.5 ccm *Brom* in 10 ccm verd. *Natronlauge* bei 0°. Die mit Wasser gewaschene und getrocknete Benzolschicht hinterläßt ein Harz, das beim Anreiben mit sehr wenig Methanol kristallisiert: 1.75 g (47%, bez. auf *o*-Nitro-benzoylchlorid). Aus 2 Raumteilen Aceton erscheinen orangegelbe Prismen vom Schmp. 127—128°; Misch-Schmp. mit dem aus 1 gewonnenen Produkt 126—128°.

[291/69]