

Über 4-Azoxyphtalsäure

Von

Georg Sachs

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

O. Miller¹ erhielt bei der Verseifung des 4-Nitrophtalsäurediäthylesters, den er zur Trennung der beiden beim Nitrieren der Phtalsäure entstehenden Mononitroprodukte darstellte, unter Anwendung von alkoholischem Kali in geringer Menge gelbe Produkte, welche der erzielten Säure ein einheitliches Aussehen raubten. Ich erhielt gelegentlich einer Wiederholung dieses Versuches offenbar durch zu energisches Einwirken des alkoholischen Kalis so viel von diesem Körper, daß ich ihn näher untersuchen konnte.

Nach der Verseifung blieb beim Abdestillieren des Alkohols eine fast schwarz gefärbte Masse zurück, die, mit Wasser aufgenommen und von dem wenigen Ungelösten durch Filtration getrennt, auf Zusatz von Salzsäure einen rötlichen bis braunen Körper ausschied, der im Anschützapparat bis 220° nicht schmolz. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser wurden bei ungefähr 300° schmelzende Fraktionen gewonnen. Sie waren kein Salz. Dies ging aus quantitativen Bestimmungen der Sulfatasche und des Ammoniaks hervor, sowie daraus, daß abermaliges Umkrystallisieren aus salz-

¹ Lieb. Ann., 208, 228 (1880).

säurehaltigem Wasser den Schmelzpunkt nicht wesentlich änderte.

Zur Reinigung eignet sich am besten Umkrystallisieren aus reinem oder salzsäurehaltigem Wasser; auch ein Gemisch von Alkohol und Benzol ist brauchbar. Aus der Lösung in Kalilauge erhält man durch Zusatz von Salzsäure leicht aschehaltige, bis 360° nicht schmelzende Fällungen (offenbar saure Salze), aus denen man den ursprünglichen Stoff durch Verreiben mit Salzsäure erhalten kann. Umkrystallisieren aus Alkohol führt (wahrscheinlich infolge teilweiser Veresterung) nicht selten zu bei ungefähr 160° schmelzenden Produkten, die durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure auf einen um 220° liegenden Schmelzpunkt gebracht werden können.

Die Substanz hatte kein deutlich krystallinisches Aussehen. Sie war lachsfarben (auch nach Behandlung mit Tierkohle), in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, in Alkohol leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung geht sie nicht leicht in Äther.

Der Schmelzpunkt hängt in ganz ungewöhnlichem Maß von schwer beherrschbaren Zufälligkeiten ab. Es scheint ein doppelter Schmelzpunkt aufzutreten, einer bei etwa 228° (in der Regel aber recht unscharf und tiefer) und einer in der Gegend von 300° (mehr oder weniger unscharf zwischen 280° und 310°); ersterer ist mit Dunkelfärbung und geringer Gasentwicklung verbunden, letzterer mit starker Gasentwicklung, so daß dünnwandige, zugeschmolzene Kapillaren explodieren. Aber nur selten beobachtet man teilweises Schmelzen bei 220 bis 230° , nachfolgendes Festerwerden und völlige Verflüssigung bei höherer Temperatur. Völlige Verflüssigung beim unteren Schmelzpunkt bekommt man am leichtesten (aber auch nicht regelmäßig) beim Eintauchen in ein auf 200° vorgewärmtes Bad und raschem Erhitzen, selten beim langsamen Erhitzen. Aber es kommt auch häufig vor, daß bei anscheinend gleich ausgeführten Bestimmungen der untere Schmelzpunkt völlig ausbleibt.

Die Analyse zeigte, daß 4-Azoxyphtalsäure vorlag.

I. 0·2124 *g* (bei 100° getrocknet) gaben 0·3969 *g* CO₂, 0·0496 *g* H₂O.
 II. 0·1922 *g* gaben 12·68 *cm*³ N₂ (14°, 745 *mm*).

Gef. C 50·97, H 2·61, N 7·70; ber. für C₁₆H₁₀O₉N₂ C 51·33, H 2·70, N 7·49%.

Zur Darstellung der 4-Azoxyphtalsäure kann man auch 1 Gewichtsteil freier 4-Nitrophtalsäure mit einer Lösung von 3 Gewichtsteilen Ätzkali in 8 *cm*³ Alkohol 10 Stunden am Wasserbad erhitzen. Bei zu niedriger Temperatur tritt die Reaktion nicht ein. Nach dem Verdampfen des aldehydhältigen Alkohols und Auflösen in Wasser erhält man durch Umkrystallisieren aus Wasser und nötigenfalls durch Verreiben aschehältiger Fraktionen mit Salzsäure etwa 0·4 Gewichtsteile Azoxysäure. Sie zeigte das gleiche Verhalten beim Erhitzen wie die früher beschriebene Säure und gab, was für die Identität beweisender ist, denselben Tetramethylester.

4-Azoxyphtalsäuretetramethylester.

Die Säure wurde mit der zwölfwachen Gewichtsmenge Methylalkohol übergossen, der Methylalkohol in der Hitze mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann noch unter weiterem Durchleiten 2 bis 3 Stunden gekocht. Der Ester krystallisierte allmählich in sehr guter Ausbeute fast rein aus und wurde durch Fällung aus Benzol mit Petroläther, wobei unreinere Proben sich bisweilen zuerst ölig abschieden, auf den Schmelzpunkt 103 bis 104° gebracht.

Als Neutralester erwies sich der erhaltene Körper durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Er war orange gefärbt, in Benzol, Essigäther und Aceton sehr leicht löslich, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und sehr schwer löslich in Petroläther.

0·1798 *g* (vakuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·3943 *g* AgJ.

OCH₃ gef. 28·97; ber. für C₂₀H₁₈O₉N₂ = C₁₆H₆O₅N₂(OCH₃)₄ 28·84%.

Der Versuch einer Halbverseifung des Neutralesters mit methylalkoholischer Kalilauge verlief nicht glatt. Neben unverändertem Neutralester und Schmierem wurden Krystallisa-

tionen mit Schmelzpunkten zwischen 140 und 170° erhalten, die zum Teil miteinander Schmelzpunktserniedrigungen gaben und beim Umkrystallisieren oft in schwer krystallisierende Sirupe übergingen.

Herrn Prof. R. Wegscheider gestatte ich mir für die Unterstützung, die er der Arbeit angedeihen ließ, bestens zu danken.
