

Bemerkung über 4-Azo- und 4-Azoxyphtalsäure

Von

Isidor Goldberger

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

Bei einem Versuche, 4-Azoxyphtalsäure nach der Vorschrift von G. Sachs¹ aus 4-Nitrophtalsäure durch Erhitzen mit äthylalkoholischem Kali darzustellen, wurde statt deren die schon von Bogert und Boroschek² durch Reduktion von 4-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam gewonnene 4-Azophtalsäure erhalten. Die Säure schmolz bis 340° nicht.³ Da man sich bei einer Säure von diesen Eigenschaften nur schwer die Überzeugung von ihrer Reinheit verschaffen kann, wurde sie in den noch unbekanntem Methylester übergeführt. Zu diesem Zweck wurde sie mit der zwölffachen Gewichtsmenge Methylalkohol versetzt, die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoff 1 bis 2 Stunden gekocht und erkalten gelassen. Hierbei krystallisierte der Ester teilweise aus. Zur Reinigung wurde er aus Benzol durch Petroläther gefällt, nötigenfalls auch in benzolischer Lösung mit Tierkohle behandelt. Das Filtrat von dieser Krystallisation gab beim Verdünnen mit

¹ Siehe dessen ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mittheilung.

² J. am. chem. Soc., 23., 759 (1901).

³ Die von Bogert und Boroschek aus 5,5'-Azophtalid mit KMnO_4 dargestellte «Azophtalsäure» enthielt jedenfalls 4-Azoxyphtalsäure, wie der Schmelzpunkt 285 bis 300° zeigt.

Wegscheider.

Wasser noch eine weitere Menge Ester, der aber unreiner war und beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Petroläther zum Teil sirupöse Fällungen gab. Der gereinigte Ester war gelbrot, schmolz bei 124 bis 126° und erwies sich als 4-Azophthalsäuretetramethylester.

0·1795 g gaben 0·3796 g CO₂ und 0·0724 g H₂O.

Gef. C 57·67, H 4·51%; ber. für Azophthalsäuretetramethylester C₂₀H₁₈O₈N₂ C 57·94, H 4·38, für Azoxyphthalsäuretetramethylester C₂₀H₁₈O₉N₂ C 55·78, H 4·22%.

Zur Kontrolle wurde auch 4-Azophthalsäure aus 5 g 4-Nitrophthalsäure und 75 g vierprozentigem Natriumamalgam dargestellt und verestert. Der erhaltene Ester schmolz bei 122° bis 123°.

Daß die Reduktion von Nitroverbindungen durch alkoholisches Kali bis zu den Azoverbindungen führen kann, ist bekannt. Bei einem anderen anscheinend in gleicher Weise ausgeführten Versuche wurde aber übereinstimmend mit den Angaben von Sachs 4-Azoxyphthalsäure erhalten. Denn der daraus hergestellte Methylester schmolz bei 97 bis 99° (Sachs 103 bis 104°) und gab folgende Zahlen:

0·2141 g gaben 0·4383 g CO₂ und 0·0804 g H₂O.

Gef. C 55·84, H 4·20%; ber. für C₂₀H₁₈O₉N₂ C 55·78, H 4·22%.

Der Azoxyester gibt mit dem Azoester keine Schmelzpunktserniedrigung, woraus auf Isomorphie der beiden Ester zu schließen ist. Gemische von 10, 5 und 2 Teilen Azoxyester vom Schmelzpunkt 97 bis 99° mit einem Teil Azoester zeigten die Schmelzpunkte 99 bis 101°, 101 bis 102°, 101 bis 102°.

Warum trotz anscheinend gleichen Arbeitens die Reduktion der 4-Nitrophthalsäure mit alkoholischem Kali bald zur Azoxy-, bald zur Azosäure führt, wurde nicht ermittelt. Vermutlich war die am Wasserbad erreichte Temperatur nicht immer die gleiche.

Die Versuche wurden auf Veranlassung von Prof. R. Wegscheider ausgeführt.