

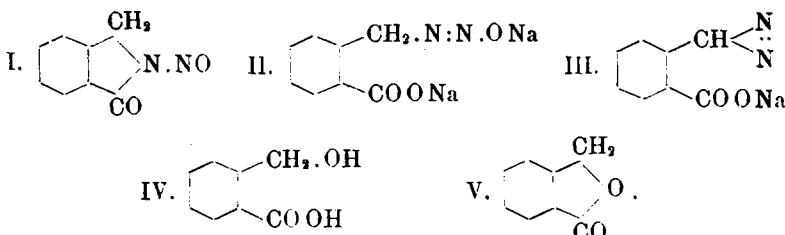
138. Alfr. Oppé: Über Diazoverbindungen aus der Einwirkung von Alkali auf Nitroso-phthalimidin.

Anhang: Vereinfachte Darstellung von Nitroso-phthalimidin.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Aachen.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Wäßriges Alkali führt Nitroso-phthalimidin (I) in *o*-Oxy-methyl-benzoësäure (IV), bzw. ihr Lacton, das Phthalid (V) über. Das hat bereits der Entdecker dieses Stoffes, Graebe¹⁾, festgestellt. Nach den Untersuchungen über das Verhalten offener Säure-nitroso-amide gegen Alkali, die v. Pechmann²⁾, weiter Hantzsch und Lehmann³⁾ angestellt haben, war anzunehmen, daß auch hier, bei einem cyclischen Säure-nitroso-amid, der Lauf der Reaktion über Diazokörper führt:



Auf diesen Verlauf ließ auch die Beobachtung schließen, daß bei der Darstellung von Phthalid nach Graebe (l. c.) eine vorübergehende gelbrote Farbe auftritt. Die der Formel III entsprechende freie Diazo-carbonsäure zu erhalten, erschien freilich aussichtslos, denn die Diazo- und Carboxyl-Gruppe müssen unter Bildung des Lactons auf einander einwirken. Wohl aber mußten die Diazo-carbonsäure-ester beständig sein.

Benutzt man zur Aufspaltung des Lactam-Ringes anstatt wäßrigen Alkali-Hydroxyds absolutes Alkoholat, so gelingt es, die Carboxyl-Gruppe in überwiegendem Maße zu verestern. Der dann über das Alkali-Diazotat entstehende Diazo-Ester ist leicht in genügender Reinheit zu isolieren, wie unten gezeigt wird. Seine chemische Natur wurde durch seine Einwirkung auf Phenol bewiesen. Hierdurch entsteht der Phenoläther des Carbonsäure-esters. Dieser wurde nach einander aufgespalten, zuerst zum Phenoläther der freien Carbonsäure.

¹⁾ A. 247, 298 [1888].

²⁾ B. 27, 1888 [1894]; 28, 855 [1895].

³⁾ B. 35, 898 [1902].

säure, sodann zur Oxysäure, bezw. ihrem Lacton, dem Endglied der oben geschilderten Reaktion.

Ich halte diesen Verlauf für typisch für das Verhalten der Nitroso-lactame¹⁾ und hoffe, hierfür bald weitere Beweise zu erbringen.

Experimentelles.

»Salz-Diazotat«, $C_6H_4(COO Na)^1(CH_2.N.N.O Na)^2$
und »Ester-Diazotat«, $C_6H_4(COO CH_3)^1(CH_2.N.N.O Na)^2$.

Läßt man zu einer auf -18° bis -20° gekühlten Aufschwemmung von (4 g) Nitroso-phthalimidin in einer zur Lösung ungenügenden Menge (etwa 150 ccm) absolutem Äther unter sicherem Ausschluß von Feuchtigkeit $^5_{1-n}$. absolut methylalkoholisches Natrium-methylat zufließen, so beobachtet man sogleich den Eintritt der Reaktion daran, daß die grünlich-gelbe Farbe der Ätherlösung umschlägt. Zugleich geht das Nitroso-phthalimidin immer mehr in Lösung. Eine mehr als geringfügige Gasentwicklung soll während der Reaktion nicht auftreten. Die Farbe der Lösung soll nur ganz schwach gelbröthlich sein. Läßt man die Lösung in der Kälte stehen, so scheidet sich allmählich ein mikrokristallinisches Salz aus. An sich farblos, ist es durch Spuren anhaftenden Diazo-Esters schwach rosa gefärbt. Seine Natur als Diazotat zeigt sich daran, daß es mit Wasser stürmisch Stickstoff entwickelt. In Äther ist es unlöslich, in Alkohol löslich unter allmählich fortschreitender Zersetzung.

Die Analyse (Na-Bestimmung) gab Werte, die zwischen denen eines »Ester-Diazotats« (1 Atom Na) und denen eines »Salz-Diazotats« (2 Atome Na) lagen. Darauf, daß auch das Salz-Diazotat entsteht, wies schon die Beobachtung hin, daß es niemals gelang, mit der auf Ester-Diazotat berechneten Menge von einem Äquivalent Methylat allein alles Nitroso-phthalimidin umzusetzen. Fällte man das frische Reaktionsgemisch durch Eingießen in eine größere Menge gekühlten Äther, so erhielt man Produkte, deren Natriumgehalt dem des Salz-Diazotats entspricht:

0.4753 g Sbst.: 0.3201 g Na_2SO_4 . — 0.3901 g Sbst.: 0.2750 g Na_2SO_4 .
 $C_8H_6O_3N_2Na_2$. Ber. Na 20.54. Gef. Na 21.80, 22.82.

Solches Salz wurde auch aus Reaktionsgemischen gewonnen, die mit nur einem Äquivalent Methylat bereitet waren und noch unverändertes Nitroso-phthalimidin enthielten. Bei der Zersetzung mit Phenol ergab dieses Salz im wesentlichen die unten beschriebene *o*-Phenoxy-methyl-benzoësäure. — Es scheint, daß die Bildung des Salz-Diazotats durch Feuchtigkeit begünstigt wird.

¹⁾ S. hierzu: Gabriel, B. 38, 2405 [1905].

Ein Mittel zur Abtrennung des Salz-Diazotats vom Ester-Diazotat habe ich nicht gefunden, konnte letzteres daher nicht auch nur annähernd zur Analyse bringen. Es entsteht aber überwiegend, das zeigt die Menge des erhaltenen Diazo-Esters.

Zur Darstellung des

o-Diazomethyl-benzoësäure-methylester,
 $C_6H_4(COOCH_3)^1(CHN_2)^2$

leitet man in die aus Nitroso-phthalimidin und $1\frac{1}{2}$ —2 Äquivalenten $\frac{1}{2}$ -*n*. Natriummethylat erhaltene Lösung trocknes Koblendioxyd ein, ehe die Diazotate sich ausscheiden. Die Farbe der Lösung vertieft sich dabei zu einem lebhaften Orange, im gleichen Maß entsteht eine schleimige Fällung von Carbonat. Man filtriert und dampft die Lösung zunächst größtenteils aus einem nicht übermäßig warmen Wasserbad, zuletzt, um den Rückstand vor der Einwirkung des allmählich angereicherten Methylalkohols zu schützen, ohne äußere Wärmezufuhr in der Luftleere vollkommen ein. Der Diazo-Ester scheidet sich in ziegelroten Nadeln krystallisiert aus, die aus Petroläther umzukrystallisieren sind. Ausbeute: aus 4.05 g Nitroso-phthalimidin 4 g roher Diazo-Ester. Schmp. 34°.

0.2114 g Sbst.: 0.4775 g CO_2 , 0.0918 g H_2O . — 0.2355 g Sbst.: 32.1 ccm N (16°, 731.5—13.5 mm). — 0.1719 g Sbst.: 23.7 ccm N (17.5°, (17.5°, 731.5—15 mm).

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. C 61.34, H 4.58, N 15.91.

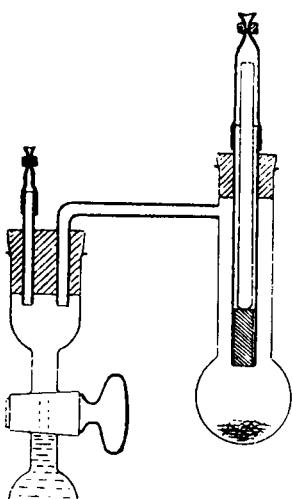
Gef. » 61.60. » 4.86, » 15.22, 15.28.

Der Diazo-Ester ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; in absolutem Alkohol ist er kalt unverändert löslich, erst bei fortgesetztem Kochen oder längerem Stehen zersetzt sich diese Lösung. In Wasser ist der Ester unlöslich und dadurch zunächst vor der Einwirkung des Wassers geschützt, ebenso verhält er sich gegen wäßrige Alkali-Lauge: ein Zeichen, daß das Diazotat nicht zurückgebildet wird. Säuren, auch verdünnte wäßrige, zersetzen ihn sogleich. Phenol wirkt zwar in ätherischer Verdünnung sehr träge, in der Berührung der reinen Substanzen aber lebhaft ein. Die Stickstoff-Abspaltung durch Phenol ist hierbei eine so prompte, daß die Stickstoff-Bestimmung darauf gegründet wurde.

Man wählt die Substanz¹⁾ in ein etwa 50 ccm fassendes Destillier-Kölbchen ein, dessen Ansatzrohr dann durch einen doppelt durchbohrten Stopfen in die obere Öffnung eines Schiffsschen Eudiometers eingeführt wird. Die andere Bohrung dieses Stopfens gibt einem Glasröhren mit aufge-

¹⁾ S. hierzu: Curtius, J. pr. [2] 38, 417 [1887].

setzstein Gummischlauch und Quetschhahn Durchgang, das zur Einstellung des Atmosphärendrucks nötig ist. In das Zersetzungsgefäß ist durch den Stopfen ein beiderseitig offenes Glasrohr von etwa 5 mm lichter Weite eingeführt. In sein unteres Ende wird ein Ppropf von Phenol eingeschmolzen, darauf ein Glasstäbchen gebracht und über das obere Ende ein Stück genügend weiten Gummischlauches mit Quetschhahn gezogen.



Zu Beginn der Analyse lässt man die Sperrflüssigkeit (Wasser) im Eudiometer unter Atmosphärendruck bis an den O-Punkt der Teilung treten schließt dann die Quetschhähne und drückt mittels des Stabes den Phenolppropf in das Zersetzungsgefäß. Die durch die Reaktion bewirkte Temperatursteigerung gleicht sich in dem kleinen Gefäß sehr schnell aus.

Gemessen wird die Zunahme des Gasvolumens, die dem entwickelten Stickstoff entspricht.

Die oben mitgeteilten Werte sind nach diesem Verfahren erhalten worden.

o-Phenoxy-methyl-benzoësäure-methylester,
 $C_6H_5(COOCH_3)^1(CH_2OC_6H_5)^2$.

Das am besten durch vollständiges Eindampfen einer ätherischen Lösung von Diazo-Ester mit Phenol erhaltene dickflüssige, nicht mehr gelbrot gefärbte Reaktionsgemisch wird durch Aufnehmen in Äther und mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge von überschüssigem Phenol befreit, und der nach dem Abtreiben des Äthers verbleibende Rückstand durch Vakuum-Destillation gereinigt. Der Phenoläther siedet unter 13 mm Druck bei 204°. Das Destillat erstarrt leicht und ist aus Alkohol zu Nadeln, Schmp. 52.5°, umzu-kristallisieren.

0.2441 g Sbst.: 0.6653 g CO_2 , 0.1296 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.35, H 5.82.

Gef. » 74.32, » 5.94.

In organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht, in Wasser nicht löslich.

o-Phenoxy-methyl-benzoësäure, $C_6H_5(COOH)^1(CH_2OC_6H_5)^2$.

Durch mehrstündigtes Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Ester verseift. Die freie Carbonsäure krystallisiert aus Äther oder aus wäßrigem Alkohol in Nadeln, Schmp. 126°. In Äther, Al-

kohol und Benzol ist sie leicht, in Ligroin und in Wasser schwer löslich.

Analysiert wurde das Kalium-Salz (Schmp. 258° u. Z.).

0.1508 g Sbst.: 0.0489 g K₂SO₄.

C₁₄H₁₁O₃K. Ber. K 14.69. Gef. K 14.55.

Spaltung des Phenoläthers.

1.5 g Phenoxy-methyl-benzoësäure wurden mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 5½, Stdn. auf 170—180° erhitzt. Der beträchtlich verkohlte Rohrinhalt wurde zweimal mit Natronlauge durchgekocht, die filtrierte Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und das hierdurch abgeschiedene Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Es wurde durch die Bildung von Tribromphenol-brom mit überschüssigem Bromwasser nachgewiesen Schmp. (roh) 116° u. Z.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde angesäuert und zur vollständigen Überführung der Oxymethyl-benzoësäure in Phthalid erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Durch Ausäthern wurden 0.2 g Phthalid — aus Wasser Blättchen, Schmp. 73° — gewonnen.

0.0736 g Sbst.: 0.1940 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

C₈H₆O₃. Ber. C 71.61, H 4.48.

Gef. » 71.88, » 4.98.

A n h a n g.

Bemerkung über die Darstellung von Nitroso-phthalimidin.

Graebe¹⁾ reduziert Phthalimid mit Zinn und Salzsäure und fällt vor dem Nitrosieren des gebildeten Phthalimidins das Zinn erst wieder durch Zink aus. Einfacher und mit guter Ausbeute kann man unmittelbar mit Zinkstaub zum Ziel kommen.

100 g Phthalimid und 500 g Zinkstaub werden mit wenig Wasser zu einem gleichmäßigen Brei angeteigt. Hierauf gibt man — zuerst etwas vorsichtig — 2 l fast zum Kochen erhitzte 25-prozentige Salzsäure. Man hält das Gemisch im Kochen, bis von dem Zinstaub nur noch ein wirkungsloser Schwamm übrig geblieben ist, filtriert und nitrosiert nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur durch Zugabe einer konzentrierten Lösung von 80 g Natriumnitrit. — Wegen der auftretenden Gasentwicklungen arbeite man in geräumigen Gefäßen.

Ausbeute: rund 75 g Nitroso-phthalimidin von guter Reinheit.

¹⁾ A. 247, 291 [1888].