Azo- und Azoxybenzoësäureester;

von *F. Meyer* und *K. Dahlem*.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.)

Bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf ammoniakalische Kupferoxydullösung entstehen nach Versuchen von Vorländer und F. Meyer¹⁾ Azoverbindungen. Einige der auf diesem Wege dargestellten Azokörper zeigten wesentlich andere Schmelzpunkte, als in der Literatur angegeben werden. So soll der p-Azobenzoësäureäthylester nach Uspensky²⁾ bei 114,5° schmelzen, während wir einen Ester erhielten, der bei 144° schmilzt. Der m-Azobenzoësäureäthylester soll nach Fittica³⁾ bei 97° schmelzen; es entstand dagegen ein bei 108—109° schmelzender Ester. o-Azoanisol schmilzt nach Starke⁴⁾ bei 141°; gefunden wurde 153°.

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass hier die schon oft gesuchten, aber noch nicht bekannten isomeren Azokörper vorlagen. Wir haben daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer einige Azo- und Azoxybenzoësäureester auf verschiedenen Wegen dargestellt und miteinander verglichen.

Wir erhielten die Azokörper:

1) Durch Einwirkung von Diazoniumsalzlösungen auf ammoniakalische Kupferoxydullösung;

2) durch Oxydation der Amidverbindungen mit Chromsäure;

3) durch Reduction der Nitroverbindungen zu Hydrazoverbindungen und darauffolgende Oxydation mit Luftsauerstoff.

Es ergab sich, dass isomere Azoverbindungen nicht vorliegen, sondern dass man mit Hülfe der verschiedenen Darstellungsverfahren zu den gleichen Substanzen gelangt.

¹⁾ Diese Annalen **320**, 123.

²⁾ Beilstein IV, 1459.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 252.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **59**, 207.

Was den p-Azobenzoësäureäthylester anlangt, so erklären sich die Differenzen zwischen unseren Beobachtungen und den Literaturangaben daraus, dass der als p-Azobenzoësäureäthylester angesprochene Ester hauptsächlich aus p-Azoxyester besteht, der durch beigemischten p-Azoester orange gefärbt ist. Für andere Abweichungen in den Schmelzpunktangaben, namentlich bei den Beobachtungen Fittica's, haben wir einen bestimmten Grund nicht auffinden können.

p-Azobenzoësäureäthylester.

Einwirkung von p-Diazobenzoësäureäthylester auf ammoniakalische Kupferoxydullösung⁵⁾.

Den früheren Angaben über diese Reaction fügen wir hinzu, dass es sich empfiehlt, die nach der Vereinigung der Diazolösung mit der Oxydullösung erhaltene Mischung durch Eiswasser abzukühlen. Das ausfallende Product ist dann nicht ölig, sondern zähe und kann filtrirt, ausgewaschen und direct durch Krystallisation aus Weingeist gereinigt werden.

Wir erhielten bei Wiederholung des Versuches niemals einen anderen, als den bereits beschriebenen, bei 143° schmelzenden p-Azobenzoësäureäthylester.

Oxydation des p-Amidobenzoësäureäthylester mit Chromsäure.

Trägt man in eine warme Lösung von 15 g p-Amidobenzoësäureäthylester in 100 ccm Eisessig etwas mehr als die berechnete Menge krystallisirte Chromsäure (10 g) allmählich ein, so findet unter Wärmeentwicklung, die bis zum Sieden des Eisessigs führen kann, Oxydation statt. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem Krystallbrei von Azoester. Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Essigsäure aus; erhalten 7,0 g Ester. Derselbe krystallisirt aus Alkohol entweder in dünnen, an den Enden gespaltenen, orangeröthen Blättchen oder in langen, breiten Nadeln; Schmelzp. 142—143° (corrigirt 145,5°).

⁵⁾ loc. cit.

0,2116 g gaben 0,5108 CO₂ und 0,1101 H₂O.

0,1595 g „ 0,3886 CO₂ „ 0,0897 H₂O.

0,2554 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 11,7° und 753,3 mm Druck.

0,2030 g „ 14,9 ccm Stickgas „ 11,9° „ 753,3 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄		
C	66,26	—	65,85 66,43
H	5,52	—	5,78 6,25
N	8,59	8,70	8,66 —

Die vom p-Azobenzoësäureäthylester abgesaugte, dunkelgefärbte Lösung schied auf Zusatz von Wasser braunes Harz ab, aus dem kein krystallinischer Körper mehr gewonnen werden konnte.

Oxydation des p-Hydrazobenzoësäureäthylester.

Bei der Reduction des p-Azobenzoësäureäthylesters vom Schmelzp. 143° und des von Uspensky⁶⁾ als Azoester angesprochenen Körpers vom Schmelzp. 114,5° mit Zink und Ammoniak in alkoholischer Lösung erhält man den nämlichen Hydrazoester. Dieser geht bei der Oxydation durch einen Luftstrom in Gegenwart von Ammoniak und Natriumsulfit in den Azoester vom Schmelzp. 143° über, der mit dem oben beschriebenen Ester identisch ist.

0,1898 g gaben 0,4615 CO₂ und 0,1003 H₂O.

0,2126 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 18,0° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄	
C	66,26	66,30
H	5,52	5,87
N	8,59	8,95

Der Hydrazoester krystallisirt aus verdünntem Weingeist in dünnen, farblosen Nadeln und schmilzt, da er sich sehr leicht oxydirt, unscharf; Beginn des Schmelzens bei etwa 118°.

0,2099 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 19,4° und 761,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄	
N	8,54	8,80

⁶⁾ loc. cit.

p-Azoxybenzoësäureäthylester.

Bei der Darstellung dieses Esters gingen wir von p-Azoxybenzoësäure aus, die wir nach Loesner⁷⁾ aus p-Nitrobenzoësäure durch Reduction der alkalischen Lösung mit Natriumarsenit bereiteten.

Zu einer Lösung von 20 g p-Nitrobenzoësäure in verdünnter Natronlauge (5 g Aetznatron in 100 ccm Wasser) giebt man eine Lösung von Natriumarsenit (34 g arsenige Säure und 41 g Aetznatron in 350 ccm Wasser) und erwärmt bis auf 70°, wobei die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Diesen bringt man durch Zusatz von 700 ccm Wasser und durch Erhitzen in Lösung und fällt hieraus die p-Azoxybenzoësäure mit verdünnter Salzsäure aus. Schwach gelblich gefärbtes Pulver; Ausbeute 17 g.

Die p-Azoxybenzoësäure wurde in das Silbersalz übergeführt. Man nimmt 17 g Säure in verdünnter Natronlauge (5 g Natriumhydroxyd) auf, neutralisirt genau mit verdünnter Salpetersäure und giebt diese Lösung allmählich in überschüssige Silbernitratlösung, enthaltend 25 g Silbernitrat. Nach dem Aufkochen lässt sich das Silbersalz leicht absaugen und auswaschen. Da es sich empfiehlt das lichtempfindliche Salz schnell zu trocknen, spült man das anhaftende Wasser durch Weingeist und diesen durch Aether weg. Ausbeute 28 g Silbersalz (berechnet 29,7 g, d. i. 94,3 pC.).

Zu diesem Silbersalz giebt man 30 g Jodäthyl und Benzol als Verdünnungsmittel und kocht circa eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade. Hierauf wird abfiltrirt und mit heissem Benzol gut ausgewaschen. Nach dem Verdunsten der Benzollösung betrug der krystallinische Rückstand 13,0 g (berechnet 19,2 g, d. i. 67,7 pC.).

Der p-Azoxybenzoësäureäthylester zeigt einen doppelten Schmelzpunkt: bei 113,5° (corrigirt 114,5°) schmilzt er zu einer trüben Flüssigkeit, während bei 120,5° (corrigirt 122,5°) die Schmelze zu einem klaren Tropfen zusammenläuft.

⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **50**, 565.

Umgekehrt kann man ein zweifaches Erstarren schon mit unbewaffnetem Auge beobachten, wenn man die geschmolzene Substanz erkalten lässt. Zuerst wird der anfangs klare Tropfen plötzlich trübe und dann einige Sekunden später ebenso plötzlich deutlich fest krystallinisch.

Die Substanz gehört zu den von O. Lehmann und R. Schenk untersuchten merkwürdigen Körpern, welche beim Schmelzen eine anisotrope krystallinische Flüssigkeit bilden.

Herr Dr. R. Schenk in Marburg, welchem unsere Präparate vorlagen, bestätigte unsere Beobachtungen.

Aus wenig Alkohol krystallisiert der Azoxyester in haarförmig gebogenen, gelben Nadeln, die büschelförmig zusammenliegen. Nimmt man mehr Lösungsmittel, so erhält man gerade concentrisch gruppierte Nadeln.

0,2560 g gaben 0,5935 CO₂ und 0,1297 H₂O.

0,2580 g „ 0,5946 CO₂ „ 0,1325 H₂O.

0,1998 g „ 14,7 ccm Stickgas bei 19,9° und 763,0 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₅		
C	63,17	63,23	62,86
H	5,26	5,63	5,71
N	8,19	8,49	

**Der vermeintliche p-Azobenzoësäureäthylester,
Schmelzp. 114,5°⁸⁾.**

*Reduction des p-Nitrobenzoësäureäthylesters mit
Natriumamalgam⁹⁾.*

30 g p-Nitrobenzoësäureäthylester werden in 700 ccm Weingeist gelöst und nach und nach mit 320 g fünfprocentigem Natriumamalgam versetzt, während man durch allmähliche Zugabe von Eisessig (40 g) die Flüssigkeit schwach sauer erhält und zeitweise durch Einstellen in Eiswasser abkühlt; dabei

⁸⁾ Uspensky, Beilstein IV, 1459.

⁹⁾ Strecker, diese Annalen **129**, 134; Beilstein, ebenda **132**, 144; Bilfinger, ebenda **135**, 154.

scheiden sich Natriumacetat und Ester ab. Schliesslich wird zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus dem Filtrat fallen beim Erkalten Natriumacetat und Ester aus. Es wird abgesaugt und das Natriumacetat durch Wasser gewegewaschen. Ausbeute 13,8 g. Schmelzp. 113—115°. Durch Eindampfen des Filtrates auf circa 150 ccm können noch 3,3 g Ester gewonnen werden.

Aus der Mutterlauge scheidet sich beim starken Verdünnen mit Wasser unverändert gebliebener Nitroester (7,5 g) als rothes Oel ab, das alsbald krystallinisch erstarrt. Schmelzpunkt 56,5°; aus Alkohol lange Blätter.

Der bei 113—115° schmelzende Ester ist kein einheitlicher Körper. In dem aus Weingeist umkrystallisirten Ester erkennt man unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte, gelbe, schmale Nadeln, die bei Anwendung von wenig Lösungsmittel haarförmig gekrümmt sind, und lange, breite, orange-farbige Nadeln.

Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol lassen sich diese beiden Körper nicht trennen. Der Schmelzpunkt bleibt ebenfalls unverändert. Krystallisirt man jedoch den Ester noch mehrfach aus Eisessig um, so steigt der Schmelzpunkt allmählich auf 118°.

Die analytischen Daten kommen dem Azoxyester näher als dem Azoester. Dem entsprechend ist auch deutlich ein doppeltes Schmelzen bei etwa 113° und 114—115° zu erkennen.

Ester vom Schmelzp. 113—115°.

0,2322 g gaben 0,5455 CO₂ und 0,1197 H₂O.

0,2250 g „ 0,5242 CO₂ „ 0,1185 H₂O.

0,2290 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 18,5° und 757 mm Druck.

0,1763 g „ 12,5 ccm Stickgas „ 18,2° „ 757,4 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₅	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄		
C	63,17	66,26	64,06	63,54
H	5,26	5,52	5,73	5,85
N	8,19	8,59	8,34	8,19

Ester vom Schmelzp. 118° .

0,2330 g gaben 0,5551 CO_2 und 0,1192 H_2O .

	Gefunden
C	64,97
H	5,68

Einwirkung von Jodäthyl

auf das Silbersalz der durch Reduction mit Natriumamalgam¹⁰⁾
aus p-Nitrobenzoesäure dargestellten Säure.

50 g p-Nitrobenzoesäure werden in Natronlauge gelöst und mit 560 g fünfprocentigem Natriumamalgam allmählich versetzt. Da sich während der Reduction Natriumsalz abscheidet, verdünnt man von Zeit zu Zeit mit Wasser. Am Schlusse wird vom Quecksilber abgossen und durch Zusatz von Mineralsäure aus der stark verdünnten kochenden Lösung die Säure ausgefällt. Ausbeute: 34 g.

Aus 9 g Säure erhielten wir 12 g Silbersalz.

Die Analyse des getrockneten Silbersalzes ergibt Werthe, die für p-Azoxybenzoesäure sprechen.

0,3894 g gaben 0,4772 CO_2 und 0,0650 H_2O .

0,2624 g „ 0,1130 Ag.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}_2$	
C	34,71	33,60	33,42
H	1,65	1,60	1,87
Ag	44,62	43,20	43,06

Auch hier zeigten sich beim Ester wieder zwei Krystallformen: die concentrisch gruppirten gelben, schmalen Nadeln und die langen, breiten, orangefarbigten Nadeln und ein zweifaches Schmelzen bei 113° und 115° .

0,1998 g gaben 0,4685 CO_2 und 0,1016 H_2O .

0,1995 g „ 0,4661 CO_2 „ 0,1014 H_2O .

0,2095 g „ 15,2 ccm Stickgas bei $18,6^{\circ}$ und 761,5 mm Druck.

0,3031 g „ 21,6 ccm Stickgas „ $16,8^{\circ}$ „ 757,5 mm Druck.

¹⁰⁾ Strecker, diese Annalen **129**, 134; Beilstein, ebenda **132**, 144; Bilfinger, ebenda **135**, 154.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{18}H_{18}N_2O_6$	$C_{18}H_{18}N_2O_4$		
C	63,17	66,26	63,93	63,72
H	5,26	5,52	5,65	5,65
N	8,19	8,59	8,37	8,25

Um jeden Zweifel über den bei 113—115° schmelzenden Ester zu heben, wurde eine Mischung von reinem, bei 143° schmelzenden Azoester mit reinem Azoxyester dargestellt und zwar in dem Mengenverhältniss (1 : 4), das den Analysenresultaten entspricht.

Eine Mischung von 0,12 g p-Azobenzoësäureäthylester und 0,48 g p-Azoxybenzoësäureäthylester wurde aus 25 ccm Weingeist umkrystallisirt. Das Product begann bei 111° zu sintern und schmolz bei 115°.

Zur zweiten Krystallisation wurden 20 ccm Weingeist genommen. Der Beginn des Sinterns trat bei 112—113° ein, während der Schmelzpunkt bei 115° blieb.

Zur dritten Krystallisation gebrauchten wir 15 ccm Weingeist. Jetzt fing der Körper bei 112,5° an zu sintern und schmolz zwischen 114° und 115°.

Durch weitere Krystallisationen wurde der Schmelzpunkt nicht geändert.

Es geht also hieraus hervor, dass durch Beimischen von p-Azobenzoësäureäthylester zum p-Azoxybenzoësäureäthylester hauptsächlich der obere Schmelzpunkt des Azoxyesters von 120,5° auf 114—115° herabgedrückt, der untere Schmelzpunkt (113°) aber weniger beeinflusst wird.

p-Azobenzoësäuremethylester.

Oxydation des p-Amidobenzoësäuremethylester¹¹⁾ mit Chromsäure.

Die Oxydation verlief wie beim p-Amidobenzoësäureäthylester. Aus 10 g Amidoester wurden 5,5 g Azoester gewonnen.

¹¹⁾ Darstellungsweise vergl. p-Amidobenzoësäureäthylester; Vorländer und Meyer, diese Annalen **320**, 135.

Der Ester ist wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, löslich dagegen in Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform beim Erwärmen. Er krystallisirt aus Eisessig in rothen Nadeln; Schmelzp. 234° (corrigirt 242°).

0,1366 g gaben 0,3240 CO_2 und 0,0614 H_2O .

0,1228 g „ 0,2906 CO_2 „ 0,0554 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$		
C	64,43	64,69	64,54
H	4,69	5,04	5,06

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der p-Azobenzoësäure.

Zur Darstellung von p-Azobenzoësäure wurde p-Nitrobenzoësäure durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung zunächst zu p-Hydrazobenzoësäure reducirt¹²⁾ und diese dann durch einen Luftstrom zu p-Azobenzoësäure oxydirt.

Leichter als mit Natriumamalgam gelingt die Reduction mit Eisenvitriol¹³⁾ und Alkalilauge. Nach beendeter Reduction wird vom ausgefallenen Eisenhydroxyd abgesaugt und das alkalische Filtrat durch Luft oxydirt.

Um zu constatiren, ob alle Hydrazobenzoësäure oxydirt ist, fällt man am besten von Zeit zu Zeit aus einer Probe der alkalischen Lösung die Säure aus, filtrirt ab, wäscht aus, löst in Ammoniak und giebt hierzu Silbernitratlösung; falls noch Hydrazosäure zugegen ist, wird beim Erwärmen metallisches Silber abgeschieden. Aus 15 g Nitrosäure wurden 9,6 g Azosäure erhalten, d. i. 79,2 pC.

Von der p-Azobenzoësäure wurde in derselben Weise, wie wir es beim p-Azoxybenzoësäureäthylester beschrieben haben, das Silbersalz dargestellt. Erhalten 17 g.

Durch einstündiges Erwärmen dieses Silbersalzes mit Jodmethyl bei Gegenwart von Benzol in der bekannten Weise ge-

¹²⁾ Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1612.

¹³⁾ Strecker, diese Annalen **129**, 141; Reichenbach und Beilstein, ebenda **132**, 148; Bilfinger, ebenda **135**, 159.

winnt man den Ester ¹⁴⁾; Schmelzp. 234°. Ausbeute 7,6 g, d. i. 71,7 pC.

0,1537 g gaben 0,3648 CO₂ und 0,0710 H₂O.

0,1496 g „ 0,3542 CO₂ „ 0,0670 H₂O.

0,1502 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 21° und 759,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄		
C	64,43	64,73	64,57
H	4,69	5,18	5,02
N	9,39	9,51	

p-Azoxybenzoësäuremethylester.

Der p-Azoxybenzoësäuremethylester wurde analog dem Aethylester dargestellt. Derselbe ist in Alkohol, Aether und Ligroïn wenig löslich, geht dagegen beim Kochen mit Benzol, Eisessig oder Aceton in Lösung.

Aus Eisessig krystallisirt er in gelben Nadeln; Schmelzpunkt 202,5° (corrigirt 207°); er zeigt im Gegensatze zu dem Aethylester keinen zweifachen Schmelzpunkt.

0,1668 g gaben 0,3742 CO₂ und 0,0730 H₂O.

0,1650 g „ 0,3684 CO₂ „ 0,0736 H₂O.

0,1672 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 21° und 759,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₅		
C	61,14	61,18	60,90
H	4,46	4,86	4,96
N	8,90	8,96	

Reduction des p-Nitrobenzoësäuremethylesters.

Analog der Reduction des p-Nitrobenzoësäureäthylesters mit Natriumamalgam verläuft die Reduction des Methylesters.

¹⁴⁾ Der Ester lässt sich nicht durch Behandeln der in Methylalkohol suspendirten Säure mit Salzsäuregas bereiten; wegen ihrer vollständigen Unlöslichkeit in Alkohol bleibt die Säure dabei ganz unverändert.

Desgleichen schlug die Esterificirung der p-Azobenzoësäure mit Alkohol und Schwefelsäure fehl, selbst als das Gemisch im Rohre auf 140° erhitzt wurde.

Aus 15 g p-Nitrobenzoësäuremethylester erhielten wir 8 g eines rothgelben Körpers, der sich Lösungsmitteln gegenüber wie der p-Azoxybenzoësäuremethylester verhält. Er krystallisirt aus Eisessig in rothgelben Nadeln; Schmelzp. 202° .

Wie Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt und Analysenresultate zeigen, besteht er hauptsächlich aus Azoxyester.

0,1103 g gaben 0,2502 CO_2 und 0,0534 H_2O .

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$	
C	64,43	61,14	61,86
H	4,69	4,46	5,42

Dasselbe durch Krystallisation nicht zu trennende Estergemisch erhält man auch, wenn man auf das Silbersalz der aus p-Nitrobenzoësäure durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnenen Säure Jodmethyl einwirken lässt.

0,1914 g gaben 0,4398 CO_2 und 0,0854 H_2O .

0,2070 g „ 16,6 ccm Stickgas bei $20,8^{\circ}$ und 759,4 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$	
C	64,43	61,14	62,67
H	4,69	4,46	5,00
N	9,39	8,9	9,14

m-Azobenzoësäureäthylester.

Zur Darstellung der m-Azobenzoësäure wurde ganz derselbe Weg wie bei der p-Azobenzoësäure eingeschlagen. m-Nitrobenzoësäure wurde also zunächst vollständig zu m-Hydrazobenzoësäure reducirt und die Oxydation dieser durch Durchleiten von Luft bewerkstelligt. Nur bedienten wir uns zur Reduction diesmal vortheilhafter des Zinkstaubs und der Eisenfeile. Da m-Hydrazobenzoësäure ebenso wie die p-Säure ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte reducirt, so konnte auch hier diese Reaction als Erkennungszeichen der beendeten Oxydation benutzt werden. Die Herstellung des Silbersalzes ist auch die gleiche.

15 g m-Nitrobenzoësäure gaben 12 g Azobenzoësäure resp. 16 g azobenzoësäures Silber.

Den Ester erhält man in bekannter Weise durch Behandeln des Silbersalzes mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Jodäthyl in Benzollösung auf dem Wasserbade. 8 g Silbersalz gaben 3,5 g Aethylester, entsprechend 64,8 pC.

Derselbe erwies sich löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisirt er in schräg abgeschnittenen, prismatischen Krystallen. Schmelzp. $107,5^{\circ}$ (corrigirt 109°).

Diese Angaben stimmen somit mit denen überein, welche über den durch Einwirkung von m-Diazobenzoësäureäthylester auf ammoniakalische Kupferoxydullösung entstandenen m-Azobenzoësäureäthylester¹⁵⁾ gemacht worden sind.

Golubew¹⁶⁾ giebt den Schmelzpunkt des m-Azobenzoësäureäthylesters zu $90-92^{\circ}$ an und spricht ausserdem noch von zwei isomeren Verbindungen¹⁷⁾, welche er durch Einwirkung von Jodäthyl auf m-azobenzoësäures Silber erhalten haben will. Wir konnten von derartigen Isomeren nichts entdecken.

Fittica¹⁸⁾ hat den Schmelzpunkt bei 97° beobachtet.

0,2021 g gaben 0,4899 CO_2 und 0,1039 H_2O .

0,1966 g „ 0,4728 CO_2 „ 0,0997 H_2O .

0,1800 g „ 13,5 ccm Stickgas bei $10,5^{\circ}$ und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$		
C	66,26	66,11	66,30
H	5,52	5,69	5,65
N	8,59	8,97	

m-Azoxybenzoesäureäthylester.

Bei der Darstellung der m-Azoxybenzoesäure fand wie bei der p-Azoxybenzoesäure die Loesner'sche Methode¹⁹⁾ Verwendung. Hier seien deshalb nur kurz die Mengen- und Ausbeutenverhältnisse erwähnt. Angewendet 23,0 g m-Nitrobenzoesäure

¹⁵⁾ Vorländer und F. Meyer, diese Annalen **320**, 123.

¹⁶⁾ Beilstein, IV, 1458.

¹⁷⁾ Beilstein, IV, 1458 und Jahresberichte 1874, 773.

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 252.

¹⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. (2) **50**, 565.

säure. Ausbeute 14,0 g m-Azoxybenzoësäure, entspr. 71,08 pC. Hieraus wurden 20,0 g Silbersalz erhalten, entspr. 77,14 pC. Die Hälfte dieses Silbersalzes wurde wie früher der Einwirkung von Jodäthyl unterworfen. Ausbeute 5 g Ester.

Der m-Azoxybenzoësäureäthylester ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln; Schmelzp. 78°. Diese Angaben stimmen mit denen von Uspensky²⁰⁾ überein.

0,1929 g gaben 0,4458 CO₂ und 0,0910 H₂O.

0,2020 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 9,0° und 756 mm Druck.

0,2080 g „ 14,5 ccm Stickgas „ 12,0° und 759 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₅	
C	63,17	63,04
H	5,26	5,30
N	8,19	8,29 8,28

m-Azobenzoësäuremethylester.

Dieser Ester wurde analog den früheren durch Einwirkung von Jodmethyl auf m-azobenzoësäures Silber erhalten.

Aus 8 g Silbersalz bekamen wir 4 g Ester, d. i. 91,21 pC.

Der m-Azobenzoësäuremethylester ist in Alkohol, Aether, Chloroform ziemlich löslich, leicht in Eisessig, Benzol und Aceton beim Erwärmen. Aus Eisessig krystallisirt er in schmalen, goldgelben Blättchen; Schmelzp. 159,5° (corrigirt 163°).

0,1918 g gaben 0,4544 CO₂ und 0,0861 H₂O.

0,1834 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 11,5° und 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄	
C	64,43	64,65
H	4,69	4,95
N	9,54	9,50

m-Azoxybenzoësäuremethylester.

Diesen Ester bekommt man ebenfalls durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der nach der Loesner'schen

²⁰⁾ Beilstein, IV, 1344.

Methode gewonnenen m-Azoxybenzoësäure. Wir erhielten aus 10 g Silbersalz eine Ausbeute von 5,5 g Ester, entsprechend 87,58 pC.

Dieser bis jetzt noch nicht beschriebene Ester ist löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man ihn in schwach gelblichen, langen, zarten Blättchen; Schmelzp. 134°.

0,2326 g gaben 0,5214 CO₂ und 0,1006 H₂O.

0,1887 g „ 0,4214 CO₂ „ 0,0822 H₂O.

0,3153 g „ 23,3 ccm Stickgas bei 6,0° und 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₆		
C	61,09	61,12	60,89
H	4,46	4,81	4,84
N	8,92	9,04	

o-Azobenzoësäureäthylester.

Zur o-Azobenzoësäure gelangten wir auf demselben Wege wie zur m- und p-Azobenzoësäure; doch bedienten wir uns zur Reduction diesmal des Natriumamalgams. Betreffs der o-Azobenzoësäure fanden wir die Griess'schen ²¹⁾ Angaben bestätigt. Wir erhielten aus 15 g o-Nitrobenzoësäure 9,5 g o-Azobenzoësäure (d. i. 78,35 pC. der Theorie).

Die Darstellung des Silbersalzes und des Esters ist ganz die gleiche wie bei den m- und p-Verbindungen angegeben. Im Ganzen erhielten wir 14 g Silbersalz, wovon 7 g zur Darstellung des Aethyl- und 7 g zu der des Methylesters verwandt wurden. Ausbeute an rohem Aethylester: 4,5 g, entsprechend 95,44 pC. der Theorie.

Die Farbe des Rohproductes war tief rothbraun. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man den Ester in helianthinfarbigem, vierseitigen Blättchen vom Schmelzp. 85°. Die Farbe des geschmolzenen Esters ist dunkelroth. In den üblichen Lösungsmitteln ist derselbe löslich.

²¹⁾ Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1868.

0,2111 g gaben 0,5150 CO₂ und 0,1048 H₂O.

0,1989 g „ 14,6 ccm Stickgas bei 9° und 764 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₄	Gefunden
C	66,26	66,54
H	5,52	5,69
N	8,59	8,87

Die Substanz besitzt demnach die Zusammensetzung des o-Azobenzoësäureäthylesters, obwohl unsere Beobachtungen mit denen Fittica's²²⁾ sowohl in Bezug auf den Schmelzpunkt, als auch Krystallform und Löslichkeit nicht übereinstimmen.

o-Azoxybenzoësäureäthylester.

Zur Gewinnung der o-Azoxybenzoësäure ist die Loesner'sche²³⁾ Methode nicht geeignet. Wir bedienten uns deshalb des alkoholischen Kalis nach Angaben von Griess und Uspensky²⁴⁾.

Aus 15 g o-Nitrobenzoësäure erhielten wir 6 g o-Azoxybenzoësäure (d. i. 46,7 pC. der Theorie). Diese schlechte Ausbeute erklärt sich aus der Bildung beträchtlicher Mengen brauner amorpher Substanzen.

Die Darstellung des Silbersalzes und des Esters ist analog der in früheren Fällen. Im Ganzen erhielten wir 10 g Silbersalz, wovon 7 g auf den bisher unbekannten Aethylester und 3 g auf den bereits von Uspensky beschriebenen Methylester verarbeitet wurden. Ausbeute an rohem Aethylester: 4 g (d. i. 83 pC. der Theorie).

Aus Alkohol krystallisirt der Ester in vierseitigen, schwach gelblichen Blättchen. Schmelzp. 76—77°. In den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist derselbe ebenfalls löslich.

0,1976 g gaben 0,4582 CO₂ und 0,1010 H₂O.

0,1703 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 8,7° und 765 mm Druck.

²²⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **17**, 216. Schmelzp. 138—139°.

²³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **50**, 565.

²⁴⁾ Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 1611 und Uspensky, Beilstein, IV, 1343 oder Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 666 Ref.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_5$	Gefunden
C	63,17	63,24
H	5,26	5,71
N	8,19	8,33

o-Azobenzoësäuremethylester.

Erhalten wurde dieser, wie auch der folgende Azoxyester durch Einwirkung von Jodmethyl auf die betreffenden Silbersalze. Aus 7 g Silbersalz erzielten wir 4 g rohen Ester.

Aus Methylalkohol krystallisirt dieser Ester in schönen langen, rothen Nadeln; Schmelzp. 101° . In Bezug auf die Löslichkeit gilt das Gleiche, was bei den anderen o-Estern gesagt worden ist.

0,1642 g gaben 0,3889 CO_2 und 0,0772 H_2O .

0,1485 g „ 12 ccm Stickgas bei 9° und 767 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
C	64,43	64,59
H	4,69	5,27
N	9,54	9,81

o-Azoxybenzoësäuremethylester.

3 g Silbersalz gaben 1,5 g Rohproduct (d. i. 79 pC. der Theorie). Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir den Ester in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 115° (corrigirt 117°). Er ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich. Da diese Beobachtungen mit denen Uspensky's²⁵⁾ übereinstimmen, wurde von einer Analyse des Körpers abgesehen.

Von den Aethyl- und Methylestern der drei isomeren Azoxybenzoësäuren hat nur der Aethylester der p-Azoxysäure die Fähigkeit zur Bildung einer krystallinischen Flüssigkeit.

²⁵⁾ Beilstein, IV, 1343 und Ber. d. deutsch. Ges. **14**, 666 Ref.