

# 521. Carl Bülow: Zur Kenntniss der Isodiazoverbindungen und ihrer Acetessigestercombinationen.

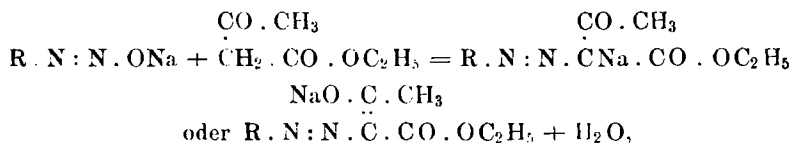
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. November.)

Während aromatische Diazoverbindungen (Diazoniumsalze) leicht in die Methylengruppen solcher Körper eingreifen, in denen das  $\text{CH}_2$  an negative Gruppen wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  gebunden ist, sollen die entsprechenden Isodiazoverbindungen (Nitrosoamine) diese Kuppelungsreactionen nicht zeigen<sup>1)</sup>, eine Ausgabe, welche in vollem Einklange steht mit der bekannten, über allem Zweifel erhabenen Inactivität dieser Körper gegen Phenole, Amine und Amidophenole der Benzol- und Naphtalin-Reihe.

Im Gegensatz zu dieser herrschenden Anschauung habe ich gefunden, dass sich *p*-Nitroisodiazobenzol, Isodiazobenzol-*p*-sulfosäure u. s. w. mit Acetessigester in alkalischer Lösung combiniren lassen, d. h. also unter Bedingungen, die eine Umlagerung der Iso- in die normalen Diazoverbindungen ausschliessen, und dass die entstehenden Producte sich in keiner Weise von denjenigen unterscheiden, welche erhalten werden, wenn man Diazoniumsalze in essigsaurer Lösung auf den genannten Ketonsäureester einwirken lässt.

Diese Beobachtung dürfte eine willkommene Stütze sein für die Anschauung, dass den Metallverbindungen der Isodiazokörper die allgemeine Formel:  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OMe}$  zukommt. Sie findet ihren ungezwungenen Ausdruck in der Gleichung:



wenn man berücksichtigt, dass die Victor Meyer'sche Angabe<sup>2)</sup> von der Unlöslichkeit des Benzolazoacetessigesters ([*b*. Anilin. azo]-acetessigesters) und seiner Homologen in stark verdünnter, kalter Natronlauge, und die daran sich anknüpfende Bemerkung, »dass durch Einführung der sonst acidificirend wirkenden Benzolazo- bzw. [*b*. Anilin. azo]-Gruppe der Acetessigester seiner sauren Eigenschaften völlig beraubt werde«, auf Irrthum beruhen, und dass diese den Thatsachen nicht entsprechende Eigenschaften ihn veranlassten, die

<sup>1)</sup> Schraube und Schmidt, diese Berichte 27, 518. — Vergl. auch Lehrbuch der Organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson, II. Bd., 2. Abth., Seite 327.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 12.

Azoformel der genannten Verbindung in die Hydrazoneformel umzuändern.

*p*-Nitrilanilin-azo-acetessigester ist bereits von C. Kjellin<sup>1)</sup> dargestellt worden durch Einwirkung von *p*-Nitrodiazoniumchlorid auf eine mit genügend Natriumacetat versetzte, alkoholische Lösung von Acetessigester.

Man gelangt zu dem gleichen Producte, wenn man z. B. 10 g 80-procentiges *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminroth, *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium), welches durch Umkrystallisiren aus schwach alkalischem Wasser und Ausfällen mittels Kochsalzlösung gereinigt worden war, in 150 ccm Wasser + 5 ccm Sodalösung von 10 pCt. löst und diese Lösung versetzt mit der schwach alkalisch reagirenden Lösung von 7.5 g Acetessigester in 50 ccm Wasser und 10 ccm Soda-lösung. Die Temperatur der Mischung betrug 20°. Bereits nach 3 Minuten beginnt die Abscheidung von feinen, gelben Nadeln und nach einer weiteren halben Stunde ist die ganze Flüssigkeit durch verfilzte Krystalle so steif geworden, dass ein hineingesteckter Glasstab nicht mehr umfällt. Nach fünfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde der rein hellgelb gefärbte Krystallfäz von der bräunlich roth gefärbten Mutterlauge abfiltrirt, aus der sich nach weiteren 10 Stunden abermals haarfeine Krystallmassen von roth-bräuner Farbe abgeschieden hatten.

Ausbeute an erster Krystallisation: 5.5 g.

Da die Reinigung der zweiten Abscheidung von dem anhaftenden rothbraunen Körper sich nur unter grossen Verlusten bewerkstelligen liess, so wurde ihre alkoholische Lösung, wie weiter unten angegeben, auf 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitrilanilin-azo]-5-pyrazolon verarbeitet.

Dasselbe Endresultat erhält man, wenn man die beiden mit einander reagirenden Flüssigkeiten anstatt mit kohlen-saurem Alkali mit wenig Aetzalkali versetzt, eine Versuchsbedingung, die für die *p*-Nitroisodiazoverbindung die Möglichkeit der Umlagerung in die normale vollkommen ausschliesst.

Um sicher zu gehen, dass wirklich die Isodiazoverbindung und nicht doch etwa umgelagerte Diazoniumlösung in Reaction tritt, wurde sie zur Controlle unter denselben Versuchsbedingungen mit einer Lösung des äusserst leicht kuppelnden 2-naphtol-3.6-disulfosauren Natriums (R-Salz) zusammengebracht. In derselben Zeit, während welcher dort die Gesamtflüssigkeit bereits durch ausgeschiedene Krystalle steif geworden ist, hat hier eine kaum nennenswerthe Farbstoffbildung stattgefunden, ein schlagender Beweis für das ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1968.

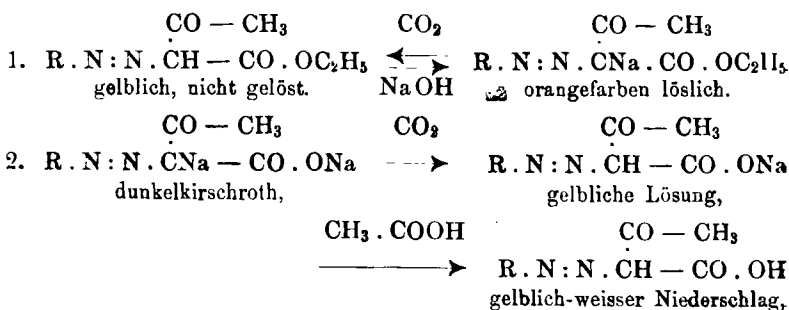
schiedene Verhalten des Körpers gegen combinationsfähige Körper der aliphatischen und aromatischen Reihe.

Handelt es sich nicht um den strikten Beweis der Reactionsfähigkeit der Isodiazoverbindungen mit dem Acetessigester, sondern nur um schnelle Darstellung des [inact. b. *p*-Nitrانilin.azo]-acetessigesters und gute Ausbeuten, so leitet man nach dem Abfiltriren der ersten krystallinischen Ausscheidung in die orangefarbene Lösung so viel Kohlensäure ein, bis die Flüssigkeit eben noch alkalisch reagirt. Die Vereinigung geht unter diesen Umständen so gut wie quantitativ vor sich.

Für die Azo- und gegen die Hydrazon-Formel der fett-aromatischen Nitroazocombination sprechen ferner noch die folgenden Versuche:

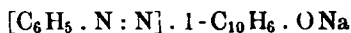
1. Löst man 1 Theil der Verbindung in 20 Theilen Essigsäureanhydrid und kocht 6 Stunden lang am Rückflusskühler, so krystallisirt beim Verdünnen mit Eiswasser der vollkommen unveränderte Körper wieder aus, ein Verhalten das sich nur durch die Annahme der Azoformel zwanglos erklären lässt.

2. [inact. b. *p*-Nitrانilin.azo]-acetessigester wird äusserst leicht mit orangegelber Farbe von höchst verdünnter, eiskalter Natronlauge aufgenommen. Durch Einleiten von reiner Kohlensäure fällt aus dieser Lösung der unveränderte Azoester wieder aus. Lässt man seine etwas concentrirtere, ätzalkalische Lösung 12 Stunden lang bei etwa 15° stehen, so tritt Verseifung ein; es entsteht ein Dinatriumsalz der Azosäure, wobei gleichzeitig die orange Farbe in ein dunkles Kirschroth übergeht. Die Verseifung des Esters kann man beschleunigen, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt. Leitet man in die kirschrothe Lösung, wie oben, genügend Kohlensäure, so erhält man eine schwach gelblich gefärbte, klare Lösung des Mononatriumsalzes der Azosäure, aus der endlich durch Essigsäurezusatz die freie Säure in mikrokrySTALLINISCHEN NÄDELCHEN abgeschieden wird. Diese Farbenerscheinungen lassen sich überzeugend nur so formuliren:



wobei allerdings zunächst dahingestellt bleiben muss, ob nicht vielleicht an Stelle der Keto- die Enol-Formeln zu setzen sind.

Die intensive Färbung des [inact. b. *p*-Nitränilin-azo]-natriumacetessigsäuren Natriums gegenüber dem nur schwach gefärbten [inact. b. *p*-Nitränilin-azo]-acetessigsäurem Natrium hat durchaus nichts Auffallendes. Sie findet ihr vollkommenes Analogon in dem Verhalten der Azocombinationen des Phenols, des 1-Naphtols, des Resorcins und der meisten Dioxynaphtaline gegen Alkalien und Säuren; denn auch hier sind die Metallverbindungen, wie z. B.



([b. Anilin-azo]-1-Naphtolnatrium) stark gefärbte Körper, welche ihre die Färbung bedingenden Ionen verlieren und dabei in schwach oder kaum gefärbte Verbindungen übergehen, wenn man in ihre wässrige Lösung Kohlensäure einleitet. Da also das Auftreten intensiver Farbe für die letztgenannten Körper bedingt ist durch ein im Componenten sitzendes, labiles, saures Wasserstoffatom, so wird man umgekehrt aus der Thatsache der oben angegebenen Farbenreactionen schliessen müssen, dass eben dieses labile Wasserstoffatom im Acetessigesterrest vorhanden sei, und dass also diejenigen fettaromatischen Azoverbindungen, in denen der Acetessigester als Component fungirt, keine Hydrazone, sondern mit grösster Wahrscheinlichkeit wirkliche Azokörper sind.

Dass die Nitrogruppe der Isodiazoverbindung in keinem directen, durch Atomverschiebung gekennzeichneten Zusammenhange mit den genannten Farbenveränderungen steht, wie das wohl bei den Nitrophenolen und ihren Natriumverbindungen angenommen wird<sup>1)</sup>, lässt sich ohne Weiteres folgern aus der bekannten Säure- und Alkali-Beständigkeit der technisch im grössten Maassstabe verwertheten Azofarbstoffe des *p*-Nitränilins (*p*-Nitränilinroth, Nitrosaminroth u. s. w.) und aus dem ganz ähnlichen Verhalten der Lösungen der nicht nitrirten [b. Anilin-azo]-acetessigsäure (Benzolazoacetessigsäure) gegen Aetzalkali und Kohlensäure.

[inact. b. *p*-Nitränilin-azo]-acetessigester schmilzt bei 122—123° (Kj.). Man krystallisirt ihn am besten aus siedendem 80-procentigem Alkohol um, aus dem er beim Erkalten in langen, verfilzten Krystallhaaren anschiesst.

I. 0.0852 g Subst.: 0.1621 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.0988 g Subst.: 0.1864 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O.

0.1065 g Subst.: 14.7 ccm N (18.4°, 735 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 51.61, H 4.66, N 15.05.

I. Gef. » 51.87, » 5.00, » 15.38.

II. » » 51.46, » 4.57.

<sup>1)</sup> Nietzki, Farbstoffe, 3. Aufl., S. 25.

**p-Nitranilin-azo-natriumacetessigsäures Natrium.**

3 g [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester werden in 50 ccm warmem Alkohol gelöst, zuerst 30 ccm Wasser und dann 10 ccm Natronlauge (20-proc.) hinzugegeben. Nach 16-stündigem Stehen ist der grösste Theil des Esters verseift, und aus der nun rothviolet gefärbten Flüssigkeit hat sich das äusserst zersetzliche Dinatriumsalz in roth-violetten, schimmernden Krystallschuppen ausgeschieden, die möglichst schnell abgesaugt und mit schwach ätzalkalisch gemachtem, etwas verdünntem Alkohol mehrere Male ausgewaschen werden. Man trocknet sie über Schwefelsäure im Exsiccator. (Ausbeute 2 g.) Dabei werden die obersten Schichten des Präparates unansehnlich, indem das Dinatriumsalz in das einfache Säuresalz übergeht, während die tiefer liegenden ihr lebhaft violettes Aussehen behalten. Auch beim Lösen in Wasser dissociirt sofort das Natriumatom der Methylengruppe, indem die nun alkalisch reagirende, bräunlich-gelbe Lösung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäuren Natriums entsteht. Zusatz einer geringen Menge Aetzalkali macht sie tiefblauroth.

0.2156 g Sbst.: 0.096 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0.1380 g Sbst.: 0.0623 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0.2254 g Sbst.: 0.1003 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5\text{Na}_2$ . Ber. Na 15.05.

Gef. » 14.42, 14.63, 14.43.

Dass die Analysen des Körpers zu wenig Natrium ergaben, darf der angeführten Eigenschaften wegen nicht Wunder nehmen, immerhin beweisen sie unzweideutig, dass in der violetten Verbindung ein Dinatriumsalz vorliegt, da das wasserfreie Mononatriumsalz nur 8.42 pCt. Natrium enthält.

**p-Nitranilin-azo-acetessigsäure**

wird am besten und reinsten aus dem wie oben hergestellten Dinatriumsalz gewonnen, wenn man es aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich derbe, schwefelgelb gefärbte Krystallnadeln der neuen Säure aus, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol etc., verhältnissmässig schwer löslich sind und bei  $217^\circ$  unter lebhafter Zersetzung schmelzen. Ihre hellgelb gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Zusatz von Kaliumbichromat schmutzig braungelb.

0.0789 g Sbst.: 0.1377 g  $\text{CO}_2$ , 0.0257 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

I. 0.1236 g Sbst.: 19.1 ccm N ( $19.2^\circ$ , 738 mm).

II. 0.1090 g Sbst.: 16.5 ccm N ( $19.8^\circ$ , 738 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$ . Ber. C 47.81, H 3.59, N 16.73.

Gef. » 47.59, » 3.62, » 17.14, 16.82.

*p*-Nitranilin-azo-acetessigsäureamid.

Löst man 1 Theil [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-acetessigester in möglichst wenig siedendem Alkohol und fügt die zwanzigfache Menge concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit hinzu, so scheidet sich nach längerem Stehen das Säureamid in gelben, haarfeinen Nadelchen aus, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet, ungemein elektrisch sind. Die Verbindung wird am besten aus viel unverdünntem Alkohol, in welchem sie nicht gerade leicht löslich ist, oder aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Schmp. 225–226°. Durch den Eintritt des Amids an Stelle der  $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe ist die saure Natur des Methylenwasserstoffatoms beträchtlich abgeschwächt, da das Amid nur noch langsam und schwierig von kalter, stark verdünnter Natronlauge aufgenommen wird. Kocht man es aber mit der alkalischen Flüssigkeit kurze Zeit, so löst es sich reichlicher und krystallisirt beim Erkalten nach und nach wieder unverändert aus. Den in Lösung befindlichen Rest kann man durch Kohlensäure ausfällen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Säureamid reingelb, Bichromatzusatz ändert die Farbe nur unwesentlich nach zeisiggrün hin.

0.1405 g Subst.: 27.2 ccm N (14°, 733 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ . Ber. N 22.4. Gef. N 21.95.

0.0998 g Subst.: 0.1743 g  $\text{CO}_2$ , 0.0370 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. C 48.0, H 4.0.

Gef. » 47.7, » 4.12.

*p*-Nitranilin-azo-acetessigsäuremonomethylamid.

Man löst 1 Theil *p*-Nitranilin-azo-acetessigester in der 20-fachen Menge siedendem Alkohol und fügt 3 Theile 30-proc. Methylaminlösung hinzu. Nach kurzer Zeit krystallisirt das entsprechende Methylamid aus. Man filtrirt ab, wäscht mit wenig verdünntem Alkohol nach und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol, dem man einige Tropfen Eisessig zufügt, um. Es scheidet sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 189° ab, und ist im Grossen und Ganzen in seinen Eigenschaften dem *p*-Nitranilin-azo-acetessigsäureamid ähnlich. Es löst sich in kalter, besser in heisser, verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe auf, ohne dass Abspaltung von Methylamin eintritt; denn wenn man in die Lösung Kohlensäure einleitet, so scheidet sich unter Entfärbung das unveränderte Methylamid ab, und aus dem Filtrat lässt sich durch Essigsäure nichts mehr ausfällen. Das Auftreten von Farbe beim Zusatz von Aetzkalken weist immer wieder unzweideutig auf die Anwesenheit eines sauren Wasserstoffatoms hin, das aller Analogie nach im »Componenten« zu suchen ist. *p*-Nitranilin-azo-acetessigsäuremonomethylamid ist nicht besonders leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln, am besten in

heissem Eisessig, aus dem es beim Erkalten in feinen, gelben Nadeln sich abscheidet. Durch stundenlanges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es nicht verändert. Löst man es dagegen in Alkohol, setzt Phenylhydrazin und Essigsäure im Ueberschuss hinzu und erhitzt am Rückflusskühler zwei Stunden lang zum Sieden, so wird Methylamin abgespalten, und es entsteht das bei 198—199° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-[*inact.* b. *p*-Nitränilin-azo]-5-pyrazolon.

0.0687 g Sbst.: 0.1272 g CO<sub>2</sub>, 0.0234 g H<sub>2</sub>O.

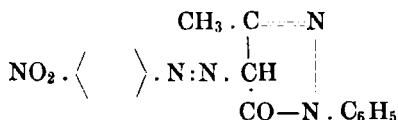
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 50.57, H 3.44.

Gef. » 50.49, » 3.78.

### *p*-Nitränilin-azo-acetessigesterphenylhydrazon

konnte in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden, da es unter Alkoholabspaltung überaus leicht in das weiter unten beschriebene Pyrazolon übergeht. Mit ihm gemengt entsteht es, wenn man die alkoholische Lösung des [*inact.* b. *p*-Nitränilin-azo]-acetessigesters mit der alkoholischen Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne weiteren Zusatz eines Condensationsmittels mischt und 48 Stunden in der Kälte stehen lässt. Eine vollständige Trennung der sich langsam ausscheidenden Substanzen liess sich nicht bewerkstelligen, da schon beim Trocknen an der Luft das röthlich-gelb gefärbte Hydrazon zum Theil in 1-Phenyl-3-methyl-4-[*inact.* b. *p*-Nitränilin-azo]-5-pyrazolon übergeht.

### 1-Phenyl-3-methyl-4 [*p*-Nitränilin-azo]-5-pyrazolon.



Fügt man zur siedenden, alkoholisch-essigsäuren Lösung des [*inact.* b. *p*-Nitränilin-azo]-acetessigesters, oder zur eisessigsäuren der entsprechenden Acetessigsäure oder der anfangs (Seite 3123) erwähnten, dunkelgefärbten, letzten Producte der Einwirkung von *p*-Nitroisodiazo-benzol auf Acetessigester etwas mehr, als die berechnete Menge Phenylhydrazin, so färbt sich die Flüssigkeit schnell orangeroth und nach kurzer Zeit krystallisirt das genannte Pyrazolon in derben, bläulich schimmernden Nadeln vom Schmp. 199.5° aus. Es ist nicht besonders leicht löslich in Alkohol und Aether, gut dagegen in heissem Eisessig, Benzol und Chloroform und kann aus den beiden letzteren Lösungsmitteln durch Ligroin wieder krystallinisch abgeschieden werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit röthlich-gelber Farbe auf, Bichromatzusatz färbt die Lösung charakterlos gelblichbraun. Da es ausserdem in kalter, besser allerdings in warmer, selbst sehr stark verdünnter Natronlauge löslich ist und

aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden kann, und da es sich durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht spalten lässt, so darf man folgern, dass im Pyrazolonring der Wasserstoff der Methylengruppe erhalten ist, dass also die Ketoformel des ihm zu Grunde liegenden [inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-acetessigesters zu Recht besteht, und dass das 1-Phenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-5-pyrazolon keine Hydrazon-, sondern die Azo-Verbindung ist.

0.1565 g Sbst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O.

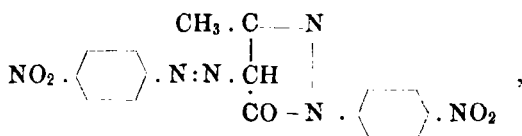
0.1500 g Sbst.: 28.2 ccm N (17°, 745 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 59.44, H 4.02, N 21.65.

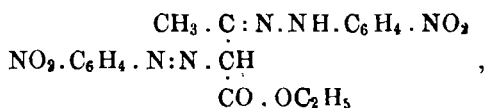
Gef. » 59.30, » 4.21, » 21.47.

Während die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Verbindungen mit der Azoformel der Acetessigestercombination des *p*-Nitrانilins im bestem Einklang stehen, lässt sich das Folgende mit ihr nur bedingungsweise vereinbaren.

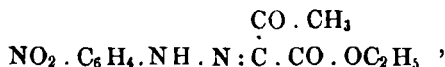
Kocht man [inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-acetessigester mit Salzsäure, so bildet sich ein Körper von folgender Zusammensetzung:



d. h. 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-5-pyrazolon. Da es aber nur entstanden sein kann durch Condensation von *p*-Nitrophenylhydrazin mit [inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-acetessigester unter Bildung des Zwischenproductes,



so folgt, dass der [inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-acetessigester durch Kochen mit verdünnter Säure in das Acetylgl'yoxylsäureester-*p*-nitrophenylhydrazon:



übergehen muss. Dasselbe spaltet dann *p*-Nitrophenylhydrazin ab, welches sich mit noch unverändertem [inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-acetessigester, bzw. mit [inact. b. *p*-Nitrانilin-azo]-acetessigsäure unter Alkohol- bzw. Wasser-Austritt zu dem oben genannten Pyrazolon vereinigt. Da dieses aber wiederum gegen Kochen mit verdünnter Säure äusserst beständig ist, so kommt ihm die Azoformel zu, denn ein Hydrazon müsste unter solchen Bedingungen in seine Componenten gespalten werden.



1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*inact. b. p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon wird gewonnen durch 30-stündiges Kochen von [*inact. b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigester mit der 25-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, wobei sich zunächst eine teigig-krystallinische Masse bildet, die langsam in einen gelbrothen Krystallbrei übergeht, der zum Theil aus der [*inact. b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure, zum Theil aus dem Pyrazolon besteht. Man lässt absaugen und kocht den Rückstand zunächst mit 80-procentigem Alkohol aus. In Lösung gehen ganz geringe Mengen des unveränderten Esters, den man nach dem Ausfällen mit Wasser an der Orangefarbe seiner ätzalkalischen Lösung erkennt. Der mit Alkohol gewaschene Rückstand wird mit der 10-fachen Menge Eisessig einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es geht [*inact. b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure in Lösung, während das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*inact. b. p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon darin fast unlöslich ist. Man filtrirt es heiss ab, wäscht mit siedendem Eisessig, dann mit Alkohol mehrere Male nach und trocknet den Rückstand bei 100°.

Fällt man das Filtrat mit Wasser und krystallisirt die abgetrennte Substanz einige Male aus siedendem Eisessig um, so erhält man etwa 20 pCt. reine [*inact. b. p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure.

Auf bequemere Weise gelangt man zu dem obigen, zwei Nitrogruppen enthaltendem Pyrazolonderivat, wenn man das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*inact. b. p*-Nitroanilin-azo]-5-pyrazolon nitriert, wodurch zu gleicher Zeit bewiesen wird, dass die eintretende Nitrogruppe in die *p*-Stellung des am Pyrazolonkern sitzenden Phenylrestes tritt, da der ersten Bildungsweise zu Folge ein Zweifel über die Stellung der Nitrogruppe nicht herrschen kann.

Man übergiesst 2 g des Mononitrokörpers mit 30 ccm concentrirter Salpetersäure, wobei zunächst eine salzartige, grobkrystallinische Verbindung entsteht, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden kann. Erhitzt man vorsichtig auf 55°, so tritt schnell Nitrirung ein, wobei die braunrothe Masse rein gelb und durch ausgeschiedene haarfeine Kryställchen so steif wird, dass sie nur schwer bewegt werden kann. Man erhält sie einige Zeit auf dieser Temperatur bzw. so lange, bis eine weitere Farbenveränderung nicht mehr bemerkbar ist, filtrirt sofort ab und wäscht mit Alkohol so lange nach, bis alle Säure entfernt ist.

Während der Mononitrokörper von verschiedenen Flüssigkeiten leicht aufgenommen wird, ist der Dinitrokörper in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol — aus dem er am besten umkrystallisirt wird — so gut wie unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt über 280°. Er verpufft beim schnellen Erhitzen auf dem

Platinblech; von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe gelöst.

0.1024 g Sbst.: 20.6 ccm N (17.5°, 738 mm).

0.0934 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.4°, 740 mm).

$C_{16}H_{12}N_6O_5$ . Ber. C 52.02, H 3.40, N 22.86.

(Mol.-Gew. 368.) Gef. » 52.18, » 3.26, » 22.58, 22.93.

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten anderer Isodiazoverbindungen gegen geeignete combinationsfähige Körper der aliphatischen Reihe zu untersuchen.

## 522. A. Andreocci und P. Bertolo: Ueber zwei neue Desmotroposantonine.

(Eingegangen am 26. November.)

In Folge der Studien des Einen von uns über die Santonin-Gruppe<sup>1)</sup> haben wir es als interessant erachtet, die Untersuchung der Einwirkung von Säuren auf das Santonin wieder aufzunehmen, in der Hoffnung, eines der von der Theorie vorausgesehenen Stereoisomeren der beiden schon bekannten Desmotroposantonine zu erhalten.

In erster Linie haben wir den Einfluss festgestellt, welchen die Salpeter-, Schwefel- und Orthophosphor-Säure auf das Drehungsvermögen des Santonins ausüben, und haben gefunden, dass dieselben gleich der Salzsäure und Bromwasserstoffsäure das Drehungsvermögen vermehren.

Das spezifische Drehungsvermögen des Santonins ist nämlich:

in  $HNO_3$  (d. 1.33):  $[\alpha]_D^{30^\circ} = -246^\circ$ ;

»  $H_2SO_4$  (d. 1.82):  $[\alpha]_D^{27^\circ} = -409^\circ$ ;

»  $H_2SO_4$  (d. 1.68):  $[\alpha]_D^{27^\circ} = -361^\circ$ ;

»  $H_3PO_4$  (d. 1.697):  $[\alpha]_D^{27^\circ} = -325^\circ$ .

Links-Desmotroposantonin,  $C_{15}H_{15}O_3$ , seine Verwandlung in Rechts-Santonigsäure,  $C_{15}H_{20}O_3$ , und ihre Derivate.

Wir haben das Links-Desmotroposantonin durch Wirkung der mit einem und einem halben Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure auf das Santonin erhalten, bei Erwärmung auf 50–60°.

Dieser neue Körper krystallisirt in bei 194° schmelzenden Prismen, die in Aethylalkohol, Essigsäure und in Chloroform löslich sind. In absolutem Alkohol hat er eine spezifische Drehung von

<sup>1)</sup> A. Andreocci, Gazzetta chimica italiana, 1893, Vol. II, p. 468. — 1895, Vol. I, p. 452. — Atti R. Accademia dei Lincei, Memorie della Classe di Scienze fisiche ecc. Anno CCXCII (1895), Serie 5\*, Vol. II.