

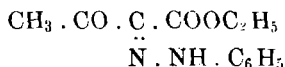
26. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss des [h. Anilin-azo]-acetessigesters (Acetylglyoxylsäureester- α -phenylhydrazons, Benzolazoacetessigesters) und seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eing. am 17. Januar 1899; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während es in einzelnen Fällen mit Sicherheit bewiesen werden konnte, dass bei der Einwirkung von Diazokörpern auf solche aliphatische Verbindungen, deren CH_2 -Gruppe zwischen zwei ausgesprochen sauren Gruppen steht, durch Atomverschiebung Hydrazone gebildet werden¹⁾, liess sich andererseits unzweifelhaft ermitteln, dass nicht immer bei dieser Reaction eine derartige Umlagerung stattfindet, sondern dass unter Umständen auch wirkliche fettaromatische Azoverbindungen entstehen²⁾.

Zu denjenigen Combinationen, deren Molekularstructur bis jetzt noch nicht einwandfrei erkannt worden ist, gehören die des Acetessigesters. Victor Meyer und Züblin³⁾ gaben dem durch Kuppelung von Diazobenzol mit ihm erzeugten »Benzolazoacetessigester« die Azoformel, welche der Erstere später⁴⁾ auf Grund seiner Meinung, dass die Verbindung von Natronlauge nicht aufgenommen würde, verwarf, da »die Unlöslichkeit des entstehenden Körpers in Alkalien keinen Zweifel darüber lässt, dass die Verbindung kein Azokörper, sondern ein Phenylhydrazon von der Formel:



ist, nach welcher es selbstverständlich erscheint, dass sie nicht im Stande ist, mit Metallen Salze zu bilden«.

Und dieser Anschauung blieb Meyer selbst dann noch treu, als er sich davon überzeugt hatte, dass sich jenes Combinationsproduct, genügend fein vertheilt, leicht in verdünnten Aetzlaugen löst und sich aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert abscheiden lässt⁵⁾. Er folgert nun, der veränderten Sachlage entsprechend, »dass auch Hydrazone, wenn nur in ihnen die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} = \text{C}$ mit genügend negativen Radicalen in Verbindung stehe, saure Eigenschaften besitzen können«. Dieser Betrachtungsweise haben sich andere Forscher, wie Bamberger und Japp und Klingemann angeschlossen, während wieder Claisen und Beyer⁶⁾ auf die alte Azo-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1972; Ann. d. Chem. 247, 190 u. s. w.

²⁾ Diese Berichte 25, 749.

³⁾ Diese Berichte 11, 1418.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 12.

⁵⁾ Diese Berichte 21, 2121.

⁶⁾ Diese Berichte 21, 1697.

formel zurückgreifen. Speciell für die Acetessigestercombinationen sind definitive Beweise für die zuerst angenommene Hydrazonformel noch nicht erbracht worden.

Bei Gelegenheit der Untersuchung über die Einwirkung von Isodiazoverbindungen auf β -Diketone und verwandte Körper habe ich Beobachtungen gemacht, die für die Constitutionsfrage des »Benzol-azoacetessigesters«, und als Beitrag zur Kenntniss dieses Körpers und seiner Derivate von einigem Interesse sein dürften.

Am einfachsten stellt man den Ester nach der Kjellin'schen Methode dar¹⁾, indem man die wässrige Lösung des Benzoldiazoniumsalzes zur alkoholischen des Acetessigesters hinzufügt und das Gemisch dann mit genügend Natriumacetat versetzt. Er lässt sich indessen auch gewinnen, wenn man das mit aromatischen Componenten, wie bekannt, nicht kuppelnde Isodiazobenzolnatrium in schwach alkalisch reagirender, wässriger Lösung mit Acetessigester zusammenlegt. Das so erhaltene Combinationsproduct ist, wie vorauszusehen, vollkommen identisch mit dem Kjellin'schen. Destillirt man beide mit Wasserdampf über, eine Methode, die zur Reinigung dieses Körpers noch nicht angewandt wurde, und krystallisirt den flüchtigen Theil aus Alkohol um, so bekommt man breite, derbe, schwefelgelbe Nadeln, die bei 73—74° schmelzen. Sie lösen sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure gelb; Zusatz eines Oxydationsmittels ändert die Farbe nicht wesentlich.

0.1585 g Sbst.: 17.2 ccm N (746 mm, 19°).

$C_{12}H_{14}N_2O_3$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.14.

»Benzolazoacetessigester« löst sich, namentlich in feiner Vertheilung, spielend leicht, selbst in eiskalter, 1-procentiger Natronlauge mit intensiv gelber Farbe auf, die besonders in Erscheinung tritt, wenn man eine verdünnt alkoholische Lösung, welche nur schwach gefärbt erscheint, mit Alkali versetzt. Durch Einleiten von genügend Kohlensäure verblasst das Gelb stark, und nach und nach scheidet sich dann wieder der unveränderte Ester als gelbliches Krystallpulver aus. Es liegen also in dieser Beziehung die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim [*p*-Nitrilanilin-azo]-acetessigester²⁾, sodass auch hier, aus demselben Grunde wie dort, das Methinwasserstoffatom als der Träger saurer Eigenschaften anzusehen ist.

Es dürfte demnach die CH-Gruppe aliphatischer Verbindungen, wenn sie zusammenhängt mit dem chromophoren N:N. und zwei negativen Radicalen, als eine auxochrome Gruppe der Fettreihe anzusehen sein, die in tinctorieller Beziehung den auxochromen NH₂ und OH der aromatischen Componenten an die Seite zu setzen ist.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1965.

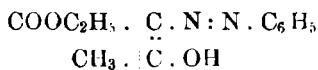
²⁾ Diese Berichte 31.

Dass nach dieser Richtung hin thatsächlich die weitgehendsten Analogien zwischen den gewöhnlichen aromatischen Azofarbstoffen und den fettaromatischen Azoverbindungen vorhanden sind, beweist auch der von mir und U. von Reden beschriebene: Acetessigester-[azo-3.9-Diamidodiphenyl-2.8-dicarbonsäure-azo]-Acetessigester¹⁾; denn er besitzt als Abkömmling eines *p*-Diamins der Diphenylreihe substantive Eigenschaften, d. h. er färbt ungebeizte Baumwolle im alkalischen Seifenbade waschecht (gelb) an und ist demnach den bekannten (aa)Disazofarbstoffen, speciell den ν .OH(aa) ν .OH Combinationen, wie z. B. dem ν .Phenol.OH [azo-*o*-Diamidodiphenylsäure-azo] ν .Phenol.OH unbedingt an die Seite zu stellen, von welchem er sich vortheilhaft durch seine grössere Säurebeständigkeit, nachtheilig durch geringere Färbeintensität unterscheidet.

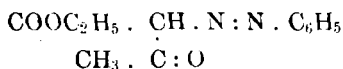
In die Reihe der sauren Wollfarbstoffe gehören dahingegen alle jene Acetessigestercombinationen und ihre Derivate, die entstanden sind durch Zusammenlegung mit aromatischen Diazosulfosäuren in essigsaurer Lösung, Beweise genug für die Allgemeingültigkeit des obigen Satzes. Dass die Methingruppe den fettaromatischen Azoverbindungen keine besonders grosse Farbstärke verleiht, kann nicht auffallen, da sie in directer Verbindung mit der chromogenen steht. Sie lassen sich, *mutatis mutandis*, vergleichen mit den farbschwachen Diazoamidokörpern, deren Imidwasserstoff gleichwie der des Methins durch Metall vertretbar ist, und deren auxochrome Gruppe ebenfalls direct an die chromogene gebunden ist.

Indessen deuten nicht nur die genannten färberischen Eigenschaften des Natriumsalzes des »Benzolazoacetessigesters«, und ihre völlige Analogie mit bekannten, echten Azocombinationen, sondern auch die Nichtacetylirbarkeit, das indifferente Verhalten gegen Benzoylchlorid in alkalischer und die Nichtmethylierbarkeit mittels Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, sowie die Indifferenz des Esters gegen die Einwirkung von Diazomethan auf die Azoformel hin. Diesen Thatsachen schliessen sich weiter unten andere ähnlicher Art an.

Einer kurzen Erörterung bedarf die Frage, ob nicht etwa die Enolformel:



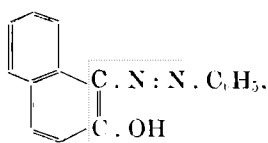
der Ketoformel



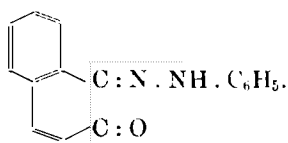
vorzuziehen sei, in welchem Falle die Verbindung als ein Repräsentant der Orthooxyazofarbstoffe anzusehen wäre.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2579.

Nach den Untersuchungen Zincke's¹⁾ sind aber diese Körper so nicht zu betrachten, sondern aufzufassen als Monohydrazone von β -Chinonen (o -Diketone). Aus Diazobenzol und β -Naphthol sollte beispielsweise entstehen:



es bildet sich aber unter Atomverschiebung und Aufhebung der doppelten Bindung de facto die Combination:



Diesen Verhältnissen entsprechend ist zu folgern, dass demgemäss auch die obige Enolform des »Benzolazoacetessigesters« nicht existenzfähig wäre, sondern sich sofort in die Hydrazonform umlagern würde.

Da nun aber die nicht substituirten Orthooxyazofarbstoffe, ihrer Hydrazonnatur entsprechend, alkalilöslich sind, so sollte dann auch dem Azoester diese Eigenschaft zukommen. Das ist aber, wie erwiesen, nicht der Fall, und so dürfte aus diesem naheliegenden Vergleiche unmittelbar zu schliessen sein, dass ihm die Enol- und somit auch die Hydrazon-Formel nicht zukommen können.

Das Kuppelungsproduct von Diazoniumchlorid, bezw. Isodiazobenzolnatrium, mit Acetessigester muss alledem zu Folge als: [*o*. anilinazo]-acetessigester bezeichnet werden.

Auf einfachere Weise, als nach dem Verfahren von Meyer und Züblin und fast in quantitativer Ausbeute gelangt man zum [*o*. anilinazo]-acetessigsäuren Natrium, wenn man den Ester in der zwanzigfachen Menge Alkohol löst, zunächst Wasser bis zur stark milchigen Trübung und dann drei Moleküle Aetznatron in wässriger Lösung hinzufügt. Nach 24-stündigem Stehen bei 15–20° hat sich das Natriumsalz in haarfeinen Krystallen abgeschieden, die man aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so einen weissgelben Krystallfilz vom Schmp. 195°.

0.0950 g Sbst.: 10.8 ccm (721 mm, 18°).

0.0883 g Sbst.: 10.0 ccm (743 mm, 19°).

0.1140 g Sbst.: 0.0320 g Na₂SO₄, 0.01036 g Na.

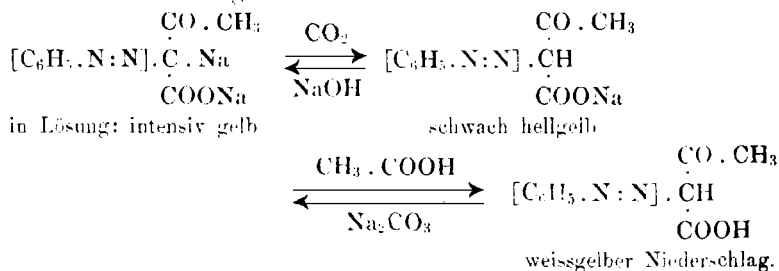
C₁₀H₉N₂O₃Na + 2 aq. Ber. N 10.60, Na 8.65.

Gef. 10.68, 10.44, » 9.03.

¹⁾ Diese Berichte 17, 3026 etc.

[*b.* Anilin-azo]-acetessigsäures Natrium ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich mit schwach gelblicher Farbe in Wasser; beim langsamen Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich in breiten Blättern aus. Fügt man einige Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu, so nimmt die Lösung eine intensiv reingelbe Farbe an, ein untrügliches Zeichen, dass noch ein weiteres Natriumatom in das Molekül des Salzes eingetreten ist und zwar an Stelle des Wasserstoffes der auxochromen Gruppe, welche die Löslichkeit des Esters in verdünnten Alkalilösungen bedingt.

Leitet man in die reingelbe Flüssigkeit genügend Kohlensäure, so erhält man unter starker Entfärbung die klare Lösung des [*a.* anilin-azo]-acetessigsäuren Natriums, das durch Kohlensäure nicht weiter zerlegbar ist. Aus ihr scheidet Essigsäure die in kaltem Wasser sehr schwer, in kohlensaurem Alkali leicht lösliche [*b.* Anilin-azo]-acetessigsäure ab, ein Verhalten, welches in allen einzelnen Phasen an die Combinationen der Salicylsäure mit unsubstituirten, aromatischen Diazoniumverbindungen erinnert.



[*b.* Anilin-azo]-natriumacetessigsäures Natrium ist nur in verdünnt-alkalischen Lösungen beständig; denn wenn man die concentrirte des [*b.* anilin-azo]-acetessigsäuren Natriums mit starker Lauge versetzt, so scheidet sich aus der chromgelben Flüssigkeit nicht jenes, sondern dieses in langen, hellgelben Krystallnadeln ab. Auch wenn man sie durch schnelles Erwärmen des Gausen auf 50–60° wieder in Lösung bringt und dann langsam erkalten lässt, so krystallisirt doch, trotz grossen Alkaliüberschusses, nur, wie die folgende Natriumbestimmung erweist, das normale, oben beschriebene Mononatriumsalz vom Schmp. 195° heraus.

0.1847 g Subst.: 0.0535 g Na_2SO_4 , 0.01618 g Na.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Na} + 2\text{aq}$: Ber. Na 8.65. Gef. Na 8.77.

[*b.* Anilin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon
(Acetylglyoxylsäureosazon. Di-phenylhydrazin-acetyl-glyoxylsäure, Benzolazoacetessigsäure-phenylhydrazon).

Japp und Klingemann¹⁾ erhielten das Hydrazon durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die alkoholische Lösung der

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 206.

[b. Anilin-azo]-acetessigsäure; Knorr¹⁾) stellte seine Verbindung dar aus der Rubazonsäure und alle drei betrachten es als ein Osazon. Vielleicht dürfte das Knorr'sche Product als ein solches aufzufassen sein, da es aus dem β -Phenylhydrazon der Acetylglyoxylsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, durch Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht; denn es unterscheidet sich von dem Japp und Klingemann'schen nicht nur durch den um 3° höher liegenden Schmelzpunkt, sondern auch durch sein Verhalten gegen Alkali, worin es sich leicht mit gelber Farbe, als echter gelber Farbstoff, lösen soll, während das Japp und Klingemann'sche nicht nur von Soda, sondern selbst von verdünntem Aetznatron fast völlig farblos aufgenommen wird. Erst durch längeres Stehenlassen der alkalischen Lösungen, oder schneller durch Kochen, werden sie schwach gelb gefärbt.

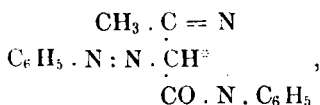
Dass die Lösung der »Di-phenylhydrazin-acetylglyoxylsäure« gelb gefärbt ist, muss von einer Osazoncarbonsäure erwartet werden; leicht erklärlich ist aber auch die fast farblose Lösung des [b. Anilin-azo]-acetessigsäurehydrazons. Die mit dem chromogenen .N:N. in Verbindung stehende Methingruppe erlangt eben nur dann auxochrome Eigenschaften, wenn ihre beiden, noch übrigen Valenzen an elektronegative Reste, wie in der [b. Anilin-azo]-acetessigsäure an Acetyl und Carboxyl, gekettet sind. Geht die erstere durch den Eintritt des zweiwerthigen Hydrazinrestes in das weit positivere Hydrazon über, so schwächt sich dadurch die vorher saure Natur des Methenylwasserstoffes so stark ab, dass es ein die Färbung bedingendes Natrium-Ion nicht mehr aufzunehmen im Stande ist. Diese Charakterveränderung der Verbindung muss naturgemäss auch die benachbarte Carboxylgruppe beeinflussen. Das geschieht; denn während das [b. anilin-azo]-acetessigsäure Natrium durch Kohlensäure nicht zerlegbar ist, scheidet sich aus der alkalischen Lösung das [b. Anilin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon durch Einleiten von überschüssiger Kohlensäure sofort ab. Daraus muss man, unter Berücksichtigung der chromogenen Azogruppe, für die Färbung der wässrigen Lösungen beider einatomiger Natriumsalze ohne Weiteres folgern, dass die elektronegativere Verbindung die stärker gefärbte sein muss, was ja auch mit den wirklichen Verhältnissen vollkommen übereinstimmt.

Noch glatter, als nach der Methode von Japp und Klingemann gewinnt man das [b. Anilin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon, wenn man zur wässrigen Lösung des [b. anilin-azo]-acetessigsäuren Natriums die alkoholische Lösung der berechneten Menge Phenylhydrazin hinzugiebt und nun eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Lässt man erkalten, so kann man die freie Hydrazon-

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 195.

säure nicht nur mit Essigsäure, sondern auch mit verdünnter Mineralsäure, z. B. Salzsäure, ausfällen, ohne dass unter Wasserabspaltung Condensation zum 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon eintritt. Erst wenn man die saure Flüssigkeit längere Zeit erwärmt, oder fünf Minuten lang zum Sieden erhitzt, bildet sich der letztgenannte Körper. Man gewinnt ihn auch durch Einwirkung von Diazobenzol auf eine eisessigsäure Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon¹⁾, doch betrachtet Knorr ihn bald²⁾ nach seiner Entdeckung nicht mehr als Azokörper, sondern als Hydrazon. Um aber seine Löslichkeit in verdünnter Natronlauge »mit der Hydrazonformel in Einklang zu bringen, ist man gezwungen, anzunehmen, dass unter dem Einfluss des Alkalis das Natriumsalz der Diphenylhydrazinacetyl-glyoxylsäure entsteht, und dass diese Säure, sobald sie aus dem Salz durch Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, sich spontan in ihr inneres Anhydrid, das Phenylhydrazin-phenylmethylketopyrazolon (1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon) wieder zurückverwandelt.

Diese Annahme stimmt mit den Thatsachen nicht überein, denn das aus dem Pyrazolon zu gewinnende Natriumsalz hat durchaus nicht die gleichen, sondern wesentlich andere Eigenschaften, als dasjenige des [p. Anilin-azo]-acetyl-glyoxylsäure- β -phenylhydrazons. Während man aus der wässrigen Lösung des letzteren unschwer, wie vorstehend nachgewiesen wurde, selbst durch Mineralsäuren die freie Hydrazonsäure vom Schmp. 209° in Freiheit setzen kann, scheidet sich aus der des ersteren schon beim Einleiten von Kohlensäure das Pyrazolon ab, ein Beweis, dass es überhaupt nicht aufgespalten war, da man anderenfalls unzweifelhaft unter diesen Bedingungen, wie erwiesen, jene hätte erhalten müssen. Und mit diesem scharfen Unterschied zwischen den beiden genannten Natriumsalzen fällt denn auch der Hauptgrund Knorr's für seine Auffassung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons als Hydrazon weg, und nach wie vor steht die Azoformel,



im besten Einklange mit der Natronlöslichkeit der Verbindung; es ist eben auch hier das mit einem Stern versehene auxochrome Methinwasserstoffatom des Pyrazolonringes dasjenige, welches der Verbindung den schwach sauren Charakter verleiht.

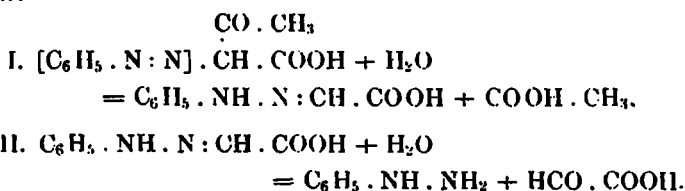
Zu den seither bekannt gewordenen, directen und indirecten Methoden zur Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 183.

²⁾ Diese Berichte 21, 1202.

pyrazolons füge ich eine weitere, auf Spaltung des [*o*. Anilin-azo]-acetessigesters beruhende hinzu, die sich eng anschliesst an die von mir a. a. O. beschriebene Gewinnung von 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon: Kocht man [*o*. Anilin-azo]-acetessigester mit einem Gemisch von 10 Theilen concentrirter, alkoholischer Salzsäure und 10 Theilen 50-procentigem Alkohol drei Stunden lang am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von rothen und gelben Krystallnadeln aus. Man trennt sie durch 7- bis 8-maliges Auskochen mit 10-procentigem Alkohol, wodurch die gelben allmählich herausgelöst werden. Sie erwiesen sich als [*o*. Anilin-azo]-acetessigsäure vom Schmp. 161°. Krystallisirt man den rothen Rückstand aus absolutem Alkohol um, so erhält man die bekannten, derben, bei 155° schmelzenden Nadeln des Pyrazolons.

Der Verlauf der Reaction ist, entsprechend anderweitigen Erfahrungen, folgendermaassen zu interpretiren: Ein Theil des [*o*. Anilin-azo]-acetessigesters spaltet Essigsäure und Alkohol ab unter Bildung des Glyoxylsäurephenylhydrazons, das, wie die meisten Hydrazone, unter dem Einfluss der kochenden Salzsäure in seine Componenten zerfällt:

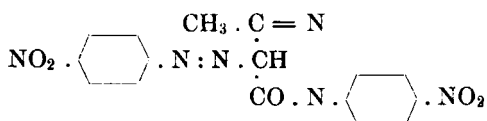


und das losgetrennte Phenylhydrazin geht dann, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, selbst in stark salzsaurer Lösung mit noch unverseiftem [*o*. Anilin-azo]-acetessigester, unter Abspaltung von Wasser und Alkohol in das Pyrazolon über, während die durch Verseifung entstandene [*o*. Anilin-azo]-acetessigsäure an dieser Reaction nur in untergeordneter Menge theilnimmt.

Was die Angaben Knorr's über die Zusammensetzung desjenigen Körpers betrifft, der als hellgelb gefärbter Niederschlag entsteht, wenn man die concentrirte, salpetersaure Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons gelinde erwärmt, so bedürfen sie der Correctur. Er soll die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$ besitzen¹⁾, d. h. ein Mononitroproduct des Pyrazolons sein. Dem ist aber nicht so, sondern es liegt in ihm ein Dinitrokörper vor, und zwar derjenige, in welchem die beiden Nitrogruppen in Parastellung zu dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 184.

schon substituirten Wasserstoffatom der beiden Benzolkerne stehen, dem also die Formel



zukommt; denn er zeigt alle Eigenschaften des von mir aus [b. *p*-Nitrilanilin-azo]-acetessigester durch Kochen mit verdünnten Säuren erhaltenen 1-*p*-Nitrobenzol-3-methyl-4-[*p*-nitrilanilin-azo]-5-pyrazolons und ist also auch identisch mit der Substanz, welche man gewinnen kann, wenn man das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitrilanilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 198° weiter nitriert.

0.1016 g Subst.: 0.1960 g CO₂, 0.0330 g H₂O.

0.1590 g Subst.: 31.8 ccm N (16°, 732 mm).

C₁₆H₁₃N₅O₃ (Mononitro-). Ber. C 59.44, H 4.02, N 21.65.

C₁₆H₁₂N₆O₅ (Dinitro-). » » 52.18, » 3.26, » 22.83.

Gef. » 52.79, » 3.29, » 22.56.

[b. Anilin-azo]-acetessigsäureamid (Azobenzolacetessigsäureamid).

Vom [b. Anilin-azo]-acetessigester aus gelangten Leuckart und Holzapfel zum Amid vom Schmp. 145°¹⁾, indem sie gasförmiges Ammoniak in eine alkoholische Lösung des Esters einleiteten. Schneller, einfacher und in vollkommen quantitativer Weise erhält man es, wenn man zwei Gramm des letzteren in 30 ccm Alkohol löst und zur abgekühlten Lösung 50 ccm wässrige Ammoniakflüssigkeit hinzugeibt. Zunächst tritt milchige Ausscheidung ein, die beim Schütteln verschwindet, indem sich eine intensiv braungelb gefärbte, klare Lösung bildet, aus der sich das Säureamid nach wenigen Minuten als gelber Krystallbrei ausscheidet. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 145—145.5°.

I. 0.1494 g Subst.: 0.3197 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

II. 0.1720 g Subst.: 0.3735 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

0.0835 g Subst.: 15.00 ccm N (18°, 745 mm).

C₁₀H₁₁N₃O. Ber. C 58.54, H 5.37, N 20.48.

I. Gef. » 58.37, » 5.82, » 20.60.

II. » » 58.66, » 5.75.

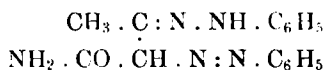
Nach Leuckart und Holzapfel's Angaben soll das Amid gegen kochendes Phenylhydrazin beständig sein, sich dagegen mit ihm zum 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon umsetzen, wenn man das Gemisch beider im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 130° erhitzt. Erstere Angabe ist nicht richtig, auch so entsteht, unter

¹⁾ Diese Berichte 22, 1406.

Entweichen von Ammoniak, das Pyrazolon. Die Neigung zur Bildung dieses Körpers ist sogar so gross, dass es schon dann erhalten wird, wenn man eine alkoholische Lösung des Amids, der wenige Tropfen Eisessig zugefügt worden waren, drei Stunden lang am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Phenylhydrazin kocht.

Das bei diesen Reactionen als Zwischenproduct auftretende

[b.-Anilin-azo]-acetessigsäureamidphenylhydrazon
von der Formel:



gewinnt man am vortheilhaftesten, wenn man das Amid mit einem Ueberschuss von reinem Phenylhydrazin so lange auf 110^0 erhitzt, bis eben Ammoniakentwicklung sich bemerkbar macht. Dann lässt man erkalten, fügt Alkohol zur Schmelze und verdünnt mit etwas Wasser. Das sich abscheidende Hydrazonamid wird so lange aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, bis es den constanten Schmp. $186-187^0$ zeigt. Beim Kochen mit Eisessig geht es in das Pyrazolon über. Es löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure mit citronengelber Farbe auf; Oxydationsmittel machen die erwärmte Lösung vorübergehend blaugrün, dann braunroth.

0.0677 g Sbst.: 13.8 ccm N (12^0 , 736 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.42.

Ganz ähnlich wie gegen Phenylhydrazin verhält sich das Amid gegen Hydroxylamin, wobei als Endproduct ein Isazoxolonderivat entsteht. In summa: Die mit dem [b.-Anilin-azo]-acetessigsäureamid ausführbaren Reactionen stimmen im Allgemeinen überein mit den Erfahrungen, die Knorr und Reuter¹⁾ bei ihren Untersuchungen über das Acetessigsäureanilid machten.

[b.-Anilin-azo]-acetessigsäuremonomethylamid

wird gebildet, wenn man [b.-Anilin-azo]-acetessigester in möglichst wenig Alkohol löst und überschüssiges 33-procentiges Methylamin hinzufügt. Erwärmt man kurze Zeit, so krystallisirt das Methylamid in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 150.5^0 . Kocht man die Mutterlange nach nochmaligem Zusatz von Methylamin etwa eine viertel Stunde lang am Rückflusskühler, so kommt die neue Verbindung beim Erkalten in glänzenden, grauweissen Nadeln heraus, welche dieselben Eigenschaften zeigen wie jene. Im Uebrigen ist es in seinen Reactionen dem Säureamid äusserst ähnlich. Es löst sich, wie besonders hervorgehoben werden mag, in heisser, 5-procentiger Natronlange nicht gerade leicht mit gelber Farbe auf, doch ist auch hier

¹⁾ Diese Berichte 27, 1170.

die Acidität des Methinwasserstoffes so wenig ausgesprochen, dass es selbst aus nicht sehr verdünnten, alkalisch-wässrigen Lösungen beim Erkalten unverändert herauskrystallisirt, eine kaum gefärbte Mutterlauge zurücklassend.

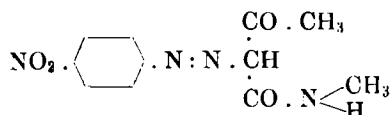
[b. Anilin-azo]-acetessigsäuremethyramid wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und von concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe aufgenommen.

0.1361 g Sbst.: 0.2992 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₁₁H₁₃N₃O₂. Ber. C 60.27, H 5.93.

Gef. » 59.95, » 5.71.

Uebergiesst man [b. Anilin-azo]-acetessigsäuremethyramid mit der zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure, so wandelt sich der krystallinische Körper unter schwacher Selbsterwärmung in einen gleichförmigen gelben Brei um. Nach einiger Zeit verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt, wäscht den Niederschlag bis zur neutralen Reaction aus und krystallisirt ihn zunächst aus Alkohol, dann aus Eisessig und endlich nochmals aus Alkohol um, wodurch man ein genau bei 190° schmelzendes Product erhält, welches in allen seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt mit dem früher von mir beschriebenen [b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäuremethyramid. Bei der Nitrirung von [b. Anilin-azo]acetessigsäuremethyramid geht also die Nitrogruppe, abgesehen von tiefergehenden Zersetzungen, in die *p*-Stellung zur Azogruppe; der so erhaltenen Verbindung kommt demnach die Formel



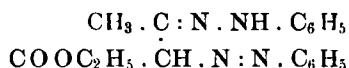
zu.

Während die Darstellung des [b. Anilin-azo]-acetessigsäure-*p*-phenylhydrazons nirgends Schwierigkeiten bereitet hat, ist es bis dahin, seiner Unbeständigkeit wegen, noch nicht gelungen das

[b. Anilin-azo]-acetessigester-*p*-phenylhydrazon

herzustellen, da es ein ausserordentlich grosses Bestreben zeigt, unter Alkoholabspaltung in das Pyrazolon überzugehen. Man erhält es indessen mit diesem untermischt, wenn man 5 g [b. Anilin-azo]-acetessigester in 50 cem Alkohol löst, 2.4 g Phenylhydrazin hinzufügt und das Ganze 34 Stunden in der Kälte stehen lässt. Dann versetzt man sechsmal nach je 12 Stunden mit je 5 cem Wasser, filtrirt, trocknet bei niedriger Temperatur im Exsiccator und trennt nun auf mechanischem Wege so gut wie möglich die rothen Pyrazolonkrystalle (Schmp. 155°) von den gelben des Azohydrazons. Dann werden die letzteren wiederholt bei 20° mit viel 85-procentigem Alkohol aufgenommen und vorsichtig

durch Wasser ausgefällt. Das reine [b. Anilin-azo]-acetessigester-*p*-phenylhydrazon von der Formel



bildet orangefarbene Nadeln vom Schmp. 108–109°, die beim längeren Kochen mit organischen Lösungsmitteln, oder schnellstens beim Erhitzen mit Eisessig, 10-procentiger Salzsäure oder alkoholischem Kali in das 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon bzw. dessen Natriumsalz übergehen. Aus der Lösung des letzteren lässt sich, wie bekannt, das freie Pyrazolon vom Schmp. 155° durch Einleiten von Kohlensäure abscheiden.

Am besten krystallisirt man für die Analyse das Azohydrazon nochmals aus siedendem Ligroïn um, oder man nimmt es in Benzol, in welchem es sich sehr leicht löst, auf, und fällt es mit Ligroïn aus.

0.1748 g Subst.: 0.4242 g CO₂, 0.0926 g H₂O.

C₁₈H₂₀N₄O₃. Ber. C 66.66, H 6.17.

Gef » 66.18, » 5.89.

Nitrirung des [b. Anilin-azo]-acetessigesters.

2 g [b. Anilin-azo]-acetessigester werden in 20 ccm reine, concentrirte Salpetersäure eingetragen, die auf 4° abgekühlt worden war. Während sich der Ester langsam auflöst, erhöht sich, trotz Eiskühlung, die Temperatur der Nitrirungsflüssigkeit auf 10°, wobei sich eine ganz geringe Gasentwicklung bemerkbar macht. Sie kann vermieden werden, wenn man den Ester so langsam in die Salpetersäure einträgt, dass das Thermometer nicht über 5° steigt. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung einer gelben, krystallinischen Substanz, die nur langsam an Menge zunimmt. Nach Verlauf von einer viertel Stunde verdünnt man die Salpetersäure vorsichtig durch Einwerfen kleiner Eisstückchen bis auf ein Volumen von 100 ccm, lässt noch eine Stunde lang in der Kälte rühren, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn zunächst mit verdünnter Natriumacetlösung und dann, bis zur neutralen Reaction des Ablaufes, mit Wasser aus. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man einen in feinen Nadeln anschliessenden Körper, der bei 123–124° schmilzt. Er stimmt auch sonst überein mit demjenigen, welchen man erhält, wenn man die normale oder die Iso-Diazoverbindung des *p*-Nitranilins mit Acetessigester in essigsaurer bzw. in alkalischer Lösung combinirt¹⁾. Dadurch ist bewiesen, dass, in Uebereinstimmung mit vorstehenden ähnlichen Processen, auch bei der Nitrirung des [b. Anilin-azo]-acetessigesters die Nitrogruppe in Parastellung zur Azogruppe geht.

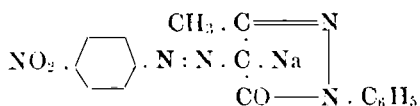
¹⁾ Diese Berichte 31, 3125.

Dem entsprechend konnte aus diesem Product durch Condensation mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das a. a. O. von mir beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon vom Schnp. 198° erhalten werden.

0.1450 g Subst.: 27.4 ccm (734 mm, 15°).

$C_{16}H_{13}N_5O_3$. Ber. N 21.67. Gef. N 21.47.

Für die Frage nach der Constitution des letztgenannten Körpers, über welche nach dem früher Mitgetheilten kaum noch Zweifel herrschen kann, dürfte die Zusammensetzung seiner Natriumverbindung von Interesse sein. Sie entsteht, wenn man einen Theil des Pyrazolons mit 30 Theilen 10-procentiger Natronlauge kocht, bis Lösung erfolgt ist. Verdünnt man nun mit 20 Theilen Wasser, filtrirt und lässt erkalten, so krystallisirt sie in derben, braunblauen Nadeln aus, die schnell filtrirt, mit wenig alkalisch gemachtem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet werden müssen. Das Natrium ist nur äusserst lose gebunden, da es bereits dissociirt, wenn man das Salz in Wasser zu lösen versucht, ein Beweis dafür, dass keine Aufspaltung des Pyrazolonringes stattgefunden hat; denn das auf anderem Wege zu gewinnende Phenylhydrazon der [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure geht selbst dann, wenn es aus seinen Salzen durch stärkere Säuren abgeschieden wird, nicht ohne Weiteres in sein Anhydrid, das Pyrazolon, über. Demnach sitzt also auch hier das Metall mit allergrösster Wahrscheinlichkeit am Methinkohlenstoff des Pyrazolonringes, sodass der Verbindung die Formel



zukommt, eine nothwendige Folge der Azobindung im [*p*-Anilin-azo]-acetessigester.

1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolonnatrium wird von schwach alkalischem Wasser mit dunkelrothbrauner Farbe aufgenommen. Zusatz von Säuren, selbst Kohlensäure, scheidet unter Entfärbung das freie Pyrazolon vom Schnp. 198° aus.

0.2430 g Subst.: 0.0452 g Na_2SO_4 .

$C_{16}H_{12}N_5O_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 6.33. Gef. Na 6.02.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon stellt man dar, indem man das leicht rein zu erhaltende [*p*-nitranilin-azo]-natriumacetessigsäure Natrium¹⁾ in 50-procentigem Alkohol löst, es durch Einleiten von Kohlensäure in das [*p*-nitranilin-azo]-acetessigsäure Natrium verwandelt, nun die äquivalente Menge Phenylhydrazin

¹⁾ Diese Berichte 31, 3126.

hinzufügt und dann das Ganze einige Zeit zum Sieden erhitzt. Die zunächst hellgelbe Flüssigkeit nimmt schnell die rothorange Farbe des [*p*-Nitränilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon-Natriums an, aus der man das orangerothe Azohydrazon durch Essigsäurezusatz abscheiden kann. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und geht erst durch längeres Erhitzen in sauren Lösungen, am leichtesten beim Kochen mit Eisessig, in das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitränilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 199° über. Diese Eigenschaften beweisen auf's Neue, dass von einer Aufspaltung des Pyrazolonringes beim Kochen mit Natronlauge keine Rede sein kann, und dass dessen Alkalilöslichkeit nur durch den sauren Charakter seines Methinwasserstoffes bedingt sein wird.

[*p*-Nitränilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon löst sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, Zusatz von Eisenchlorid macht sie grünlich. Es wird von verdünnter (einprocentiger) Natronlauge mit rothvioletter Farbe aufgenommen. Da durch Einleiten von Kohlensäure die Farbe nach bräunlich-gelb umschlägt, ohne dass Ausfällen der Säure stattfindet, so kann diese verstärkte Acidität der Carboxylgruppe gegenüber dem [Anilin-azo]-acetessigsäure- β -phenylhydrazon nur auf Rechnung der Nitrogruppe geschoben werden. Essigsäurezusatz fällt die Säure als orangefarbenes Krystallpulver aus.

0.1305 g Subst.: 24.6 ccm N (731 mm, 19°).

$C_{16}H_{15}N_5O_4$. Ber. N 20.53. Gef. N 20.82.

27. Eug. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolayski: Ueber die Einwirkung von Chlor- und Brom-Wasserstoff auf Nitrosoalphylen.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus Nitrosoalphylen, wie unlängst¹⁾ berichtet wurde, aldolartige Polymerisationsproducte vom Formeltypus $\text{Alph}^I \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{Alph}^{II} \end{smallmatrix} \cdot \text{NO}$, aus Nitrosobenzol z.B. *p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \cdot \text{NO}$. Eine derartige Wirkungsweise ist den Haloödsäuren nicht eigen. Wir berichten im Folgenden zunächst über diejenige des Chlor- und Bromwasserstoffs auf Nitrosobenzol und *p*-Nitrosotoluol.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1513.