

mit Natriumcarbonat fast neutralisiert, zum Sieden erhitzt, wodurch Zinn und Eisen als Hydroxyde ausfallen, und das dunkelgrüne Filtrat mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Man saugt ab, löst in siedendem Wasser, salzt nochmals mit Bromnatrium aus und wiederholt diesen Prozess noch ein drittes Mal. Schliesslich krystallisiert man einmal aus Alkohol um. Man erhält so stablglänzende, kurze, dicke Prismen von schwarzgrüner Farbe, welche sich in Wasser und Alkohol nicht gerade leicht mit gelblich-grüner Farbe auflösen. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Englische Schwefelsäure löst bräunlich-blutroth; durch Verdünnen mit Wasser wird die Lösung goldgelb und durch Neutralisiren gelbgrün. Zur Analyse wurde das Bromid bei 120° getrocknet.

$C_{26}H_{19}N_4Br$ . Ber. C 66.80, H 4.06, N 11.99, Br 17.13.

Gef. » 66.87, » 4.19, » 10.70, » 17.28.

Auch hier gelang es nicht, sämmtlichen Stickstoff auszutreiben, sodass durchschnittlich 1 pCt. zu wenig erhalten wurde.

Das Bichromat,  $(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$ , bildet einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, pulverigen Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{26}H_{19}N_4)_2Cr_2O_7$ . Ber.  $Cr_2O_7$  15.44. Gef.  $Cr_2O_7$  15.44.

#### Constitution der Aminoflavinduline.

Die Constitution des Monaminokörpers ist einstweilen hypothetisch, weil diejenige des zu seiner Darstellung dienenden Mononitrophenanthrenchinons noch unbekannt ist. Dagegen ist die Structurformel des Diamins durch den Umstand bestimmt, dass, wie Schultz<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, im Dinitrophenanthrenchinon von Graebe die beiden Nitrogruppen die Parastellung zur Diphenylbindung einnehmen.

Genf, September 1899. Universitätslaboratorium.

#### 414. Carl Bülow: Ueber das [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoyl-aceton und seine Abkömmlinge.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 2. Oct., mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe<sup>2)</sup>, verhält sich eine alkalische Lösung des *p*-Nitrosodiazobenzolnatriums (Nitrosaminroth der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik) graduell verschieden gegen die mit Soda versetzten Lösungen von »Componenten« der aromatischen Reihe — z. B. dem R-Salz — einerseits, und gegen die der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 203, 108.

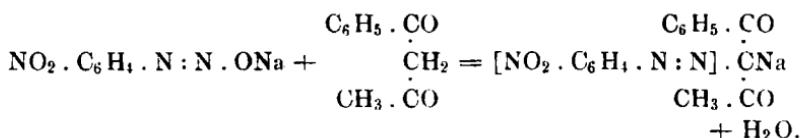
<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3123.

aliphatischen Reihe — z. B. dem Acetessigester — andererseits. Denn während die Isodiazoverbindung unter sonst gleichen zeitlichen und örtlichen Bedingungen mit jenem noch kaum merklich reagirt hat, kuppelt sie sich dagegen mit diesem verhältnissmässig leicht und glatt. Die entstehenden Combinationsproducte sind, in den untersuchten Fällen, nicht als Hydrazone, sondern als wirkliche Azokörper aufzufassen, in denen das mit dem chromophoren . N : N . in directer Verbindung stehende saure Methinmolekül, bezw. der aliphatische .CH . CO-Complex, oder aber vielleicht seine tautomere . C : C . OH-Form als die auxochrome Gruppe<sup>1)</sup> der Fettreihe angesehen werden muss. Sie ist in tinctorieller Beziehung den auxochromen NH<sub>2</sub>- und OH-Molekülen aromatischer Componenten an die Seite zu setzen.

In Verfolg der Beobachtungen habe ich gefunden, dass, ganz ähnlich dem Acetessigester, auch Benzoylaceton in alkoholisch-alkalischer Lösung schnell und sicher mit »Nitrosaminrothe« gekuppelt werden kann, was jetzt um so auffallender erscheint, als nach neueren Untersuchungen von Hantzsch<sup>2)</sup> eine hydrolytische Spaltung des »p-Nitro-Antidiazobenzolnatriums« nicht stattfindet.

Da die Lösung des erhaltenen Kuppelungsproductes wiederum äusserst charakteristische Farbenerscheinungen zeigt, wenn man sie mit Alkalien versetzt und dann Kohlensäure einleitet, so findet auch hier meine Anschauung über die auxochrome Natur des sauren, oben genannten Complexes in chromogener Azobindung eine weitere Stütze.

Es lässt sich ferner durch die Bildung von Pyrazol-<sup>3)</sup> und Isoxazolon-Derivaten einwandfrei beweisen, dass das Methylenkohlenstoffatom des aliphatischen Componenten an das benachbarte Stickstoffatom nicht doppelt, sondern nur einfach gebunden sein kann. Das aber heisst nichts anderes als: durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzoylaceton, entstehen unter bestimmten Bedingungen wirkliche Azokörper im Sinne folgender Gleichung:



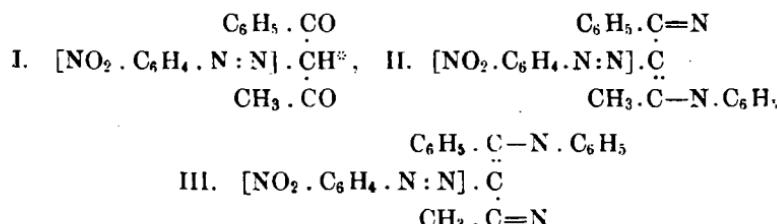
Da das Natriumatom der durch die Combinationsformel gekennzeichneten Substanz nur äusserst lose mit dem organischen Rest verbunden ist, so dissociirt das Metallion der salzartigen Verbindung bei einiger Verdünnung der Reactionsflüssigkeit zum Theil im Entstehungsmomente, zum Theil beim Auswaschen des auf einem Filter gesam-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 198.

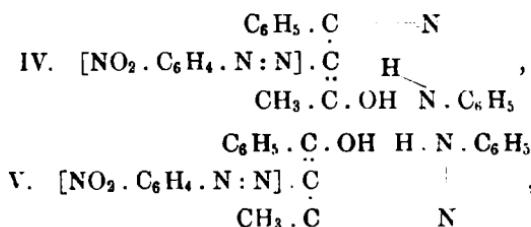
<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1110.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1697.

melten Kuppelungsproductes mit viel Wasser, indem dabei die gelbfarbte Grundsubstanz, das [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton entsteht. Durch Umkristallisiren aus Alkohol oder starker Essigsäure erhält man einen vollkommen einheitlich kristallisirenden, scharf zwischen 141 und 142° schmelzenden Körper, dem nur die Diketoformel I zuertheilt werden kann; denn in ihm muss sich das mit einem Stern versehene Wasserstoffatom in labiler Gleichgewichtslage zwischen den beiden sauren Gruppen: .C(:O).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und .C(:O).CH<sub>3</sub> befinden, weil durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf seine alkoholische, alkoholisch-salzaure oder essigsaure Lösung zwei isomere Pyrazole entstehen, denen nur die Constitutionssformeln II und III



zukommen können. Das aber ist nur so zu deuten: Das oscillirende Wasserstoffatom<sup>1)</sup> wird durch den Eintritt des zweierthigen Phenylhydrazinrestes in eine der beiden Ketogruppen sofort aus seiner Lage verschoben, indem sich die beiden Enolformeln IV und V

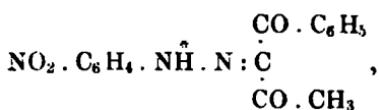


bilden, die dann unter Wasserabspaltung in die Pyrazole II und III übergehen.

Dieser Auffassung, welcher durchweg die Azoformel zu Grunde gelegt werden muss, stehen nicht die geringsten Bedenken entgegen, im Gegensatz zu der von anderen Forschern gegebenen Formulirung, wonach die Einwirkungsproducte von Diazobenzol auf β-Diketone als Hydrazone zu betrachten sind. Wäre das auch hier der Fall, so müsste nicht nur, ganz abgesehen von weiteren, rein chemischen Bedenken, der Imidwasserstoff des Phenylhydrazinrestes in neben-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 463; Ann. d. Chem. 162, S. 279, 188.

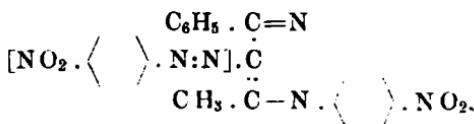
stehender Formel der Träger der sauren Eigenschaften der Verbindung sein:



und bei Entstehung des Pyrazolringes über zwei dazwischen liegende Atome wandern, sondern es müsste dabei auch eine doppelte Verschiebung der zweifachen Bindung stattfinden, um endlich doch wieder die Azogruppe zu erzeugen, ohne deren Existenz ja das ganze Condensationsmolekül überhaupt nicht denkbar ist.

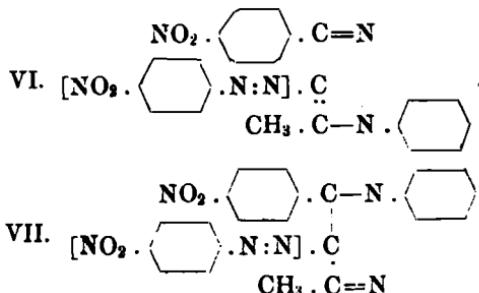
Aus dem [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton lässt sich denn auch, der Sachlage entsprechend, unter geeigneten Bedingungen ein tief violet gefärbtes, in verdünnten Alkalien unverändert lösliches Kaliumsalz herstellen, während die aus jenem zu gewinnenden isomeren Azopyrazole II und III, als chromogene Körper ohne auxochrome Gruppen, alle Eigenschaften dieser Körperklasse zeigen. Sie sind orangeroth gefärbt, unzersetzt destillierbar, sehr leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, lassen sich direct sulfuriren, und sind, da sie im heterocyclischen Kern ein metallvertretbares Wasserstoffatom nicht besitzen, selbst in siedenden, verdünnten Aetzalkalien unlöslich.

Wie ich früher nachweisen konnte, entsteht bei der Spaltung des [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters durch tagelanges Kochen mit concentrirter Salzsäure das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, welches identisch ist mit dem Nitrirungsprodukt des 1-Phenyl-3-methyl-4-[<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons. Nicht ganz so hier; denn wenn schon aus dem [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton auf die gleiche Weise das 1-*p*-Nitrophenyl-3-(3-phenyl-4-[<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-5-(3)-methylpyrazol von der Formel:



zu gewinnen ist, in welcher jedoch Methyl und Phenyl ihre Stellungen vertauscht haben können, so entsteht jedoch durch direkte Behandlung des Azopyrazols mit Salpetersäure kein entsprechendes Nitrirungsprodukt. Man gelangt indessen zu 2 stellungsisomeren Dinitrokörpern, wenn man zunächst das [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton nitriert und das gewonnene Product in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin condensirt. Da bei der Nitrirung die Nitrogruppe zweifelsohne in die Parastellung des zum Benzoylaceton gehörenden Phenyls tritt, so müssten die aus ihm zu gewinnenden

neuen Condensationsproducte als 1-Phenyl-3-(bezw. 5-) *p*-nitrophenyl-4-[*inact. b.* *p*-Nitranilin-azo]-5-(bezw. -3)-methylpyrazol bezeichnet und ihnen die Constitutionsformeln VI bzw. VII zuertheilt werden:

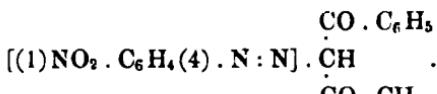


Sie unterscheiden sich von jener obigen dadurch, dass nicht das am Stickstoff-, sondern das am 3-Kohlenstoff-Atom sitzende Phenyl die Nitrogruppe trägt.

Ganz ähnlich liegen im Allgemeinen die Verhältnisse, wenn man die genannten fett-aromatischen Azocombinationen mit Hydroxylamin oder Semicarbazid zu Isoxazolonen oder phenylärmeren Pyrazolen condensirt. Vor der Hand besteht allerdings der Unterschied, dassstellungsisomere Mononitrokörper, entsprechend den Formeln II und III, noch nicht aufgefunden wurden. Die diesbezüglichen Verhältnisse sind, um Wiederholungen zu vermeiden, im experimentellen Theil erörtert worden.

### Experimenteller Theil.

#### [*inact. b.* *p*-Nitranilin-azo]-benzoylacetone.



10 g Benzoylacetone wurden in 300 ccm Alkohol (96 pCt.) heiss gelöst und zur abgekühlten Lösung hinzugegeben: 47 g einer 25-prozentigen Paste von *p*-Nitrosodiazobenzolnatrium (Nitrosaminroth der B. A. S. F.), 400 ccm Wasser und 15 ccm einer 10-prozentigen Sodalösung. Sofort nach dem Zusammemischen färbt sich die Reactionsflüssigkeit rothbraun, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Azokörpers. Nach 12-stündigem Stehen wird das Rohproduct abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von wenig Essigsäure aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14 g.

Aendert man den Versuch in der Weise ab, dass man zum Schluss Kohlensäure einleitet, um etwa noch unverändertes Nitrosaminroth in die active Diazoverbindung umzulagern, so hat diese Operation

auf die Ausbeute gar keinen Einfluss. Es entstanden aus 20 g Benzoylaceton 26 g des reinen, bei 141—142° schmelzenden Combinations-products.

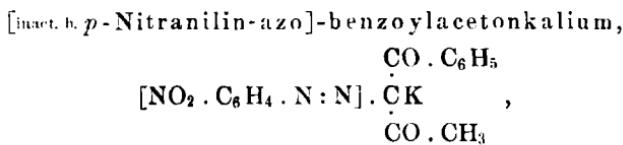
[*inact. b.* *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton krystallisiert aus heissem Alkohol oder aus Essigsäure in bräunlich-gelben, derben, gezähnten Blättern. Es ist ferner löslich in Aceton, Benzol und Toluol, kann aber aus letzteren Lösungsmitteln durch Zusatz von Ligroin wieder abgeschieden werden. Von verdünnten Alkalien wird es beim schwachen Erwärmen mit violetrother Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Säuren fällt die Substanz wieder unverändert aus. Das Gleiche ist der Fall, wenn man den fettaromatischen Körper mit Ammoniak selbst in der Siedehitze behandelt: er bleibt unverändert. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rein gelber Farbe auf, die sich nicht verändert, wenn man Kalumbichromat, Eisenchlorid oder Amylnitrit hinzufügt. Selbst nach 14-tägigem Stehenlassen der concentrirten schwefelsauren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur war keine Veränderung vorgegangen; denn beim Eintragen in Eiswasser schied sich wieder die bei 141—142° schmelzende Substanz aus. Cyankalium in essigsaurer Lösung war ohne Einwirkung auf das [*inact. b.* *p*-Nitranilin-azo]-benzoylacton.

0.2690 g Sbst.: 0.6073 g CO<sub>2</sub>, 0.1086 g H<sub>2</sub>O.

0.2210 g Sbst.: 27.2 ccm N (15°, 726 mm).

0.2183 g Sbst.: 26.9 ccm N (18°, 737 mm).

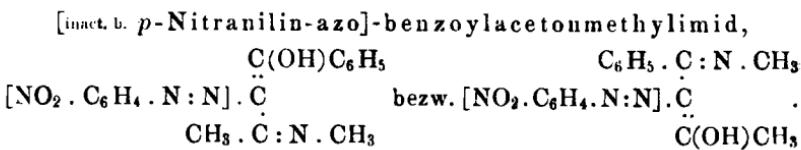
C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mol.-Gew. 311). Ber. C 61.73, H 4.18, N 13.51.  
Gef. » 61.30, » 4.2, » 13.7, 13.79.



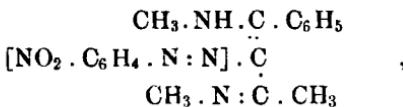
erhält man, wenn man [*inact. b.* *p*-Nitranilin-azo]benzoylaceton unter Erwärmen in 10-prozentiger Kalilauge auflöst. Beim langsamem Erkalten, und am besten nach Zusatz von etwas Alkohol, krystallisiert das Salz in grossen, rothviolet schimmernden Blättchen aus, die auf Thonteller gestrichen und im Exsiccator bei niederer Temperatur getrocknet wurden. Es löst sich in Wasser, welches eine kleine Menge freien Alkalies enthält, mit rothvioletter Farbe, dissociirt aber durch Schütteln mit viel reinem Wasser; aus seinen alkalischen Lösungen scheidet sich dementsprechend durch Kohlensäure die organische Grundsubstanz aus.

0.1709 g Sbst.: 0.0409 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.0183 g K.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> · K + 2aq. Ber. K 10.13. Gef. K 10.71.



Von den zwei möglichen isomeren Körpern, welche durch die Einwirkung von Monomethylamin auf  $[\text{inact. b. } p\text{-Nitranilin-azo}]\text{-benzoylacetone}$  gewonnen werden können, hat sich bis jetzt nur einer auffinden lassen. Er entsteht, wenn man eine warme alkoholische Lösung des Combinationsproductes mit überschüssigem wässrigem Methylamin (33 proc.) versetzt. Sie färbt sich dadurch sofort blauroth, und nach längerem Stehen scheidet sich in orangefarbenen Nadeln eine bei  $155^{\circ}$  schmelzende Verbindung aus, die abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie lässt sich, ohne Veränderung zu erleiden, aus Alkohol umkrystallisiren, zerfällt dagegen leicht in ihre Bestandtheile beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure. Setzt man der gelben alkoholischen Lösung wenig Methylamin zu, so tritt wieder die blaurothe Färbung auf, die bei starkem Verdünnen verschwindet. Die Erscheinung kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass die in der nöthigen Menge hinzugefügte Base unter Austritt von Wasser an Stelle der Hydroxylgruppe tritt, um etwa die unbeständige, blauroth gefärbte Verbindung

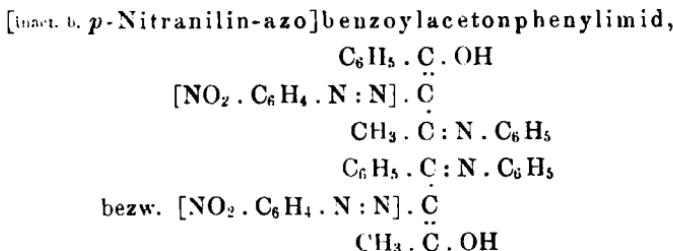


zu bilden, welche durch reichliche Verdünnung hydrolytisch gespalten und in das gelb gefärbte Methylimid zurückverwandelt wird.

0.1809 g Sbst.: 20.8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 737 mm).

0.0939 g Sbst.: 14.85 ccm N ( $28.8^{\circ}$ , 737 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$  (Mol.-Gew. 324). Ber. N 17.29.  
Gef. » 17.65, 17.43.



5 g  $[\text{inact. b. } p\text{-Nitranilin-azo}]\text{-benzoylacetone}$  werden mit 10 g Anilin eine Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach 12 Stunden fügt man 30 ccm Alkohol hinzu und krystallisiert das nach längerem

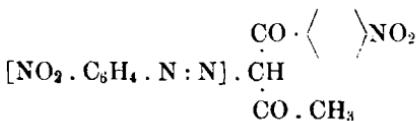
Stehen abgeschiedene Product aus Alkohol um. Lässt man die alkoholische Lösung ganz langsam abkühlen, so erhält man lange, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 146°. Ausbente 3 g. Der Körper löst sich in Säure; erhitzt man zum Sieden, so tritt plötzliche Trübung der Flüssigkeit ein unter Abscheidung des ursprünglichen Azokörpers, ein Beweis, dass die Condensation nicht bis zur Chinolinbildung fortgeschritten ist. Dass im Molekül ein saures Wasserstoffatom vorhanden ist, geht aus der blaurothen Färbung der Lösung hervor, die entsteht, wenn man eine kleine Menge der Verbindung mit stark verdünntem Aetzalkali behandelt. Fügt man Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so fällt sie unverändert, unter Farbenumschlag nach Orange hin, aus, ein Verhalten, dessen Erklärung in denselben Ursachen zu suchen ist wie beim [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]benzoylacetonmethyliid.

0.1255 g Sbst.: 0.3135 g CO<sub>2</sub>, 0.0535 g H<sub>2</sub>O.

0.1360 g Sbst.: 0.3398 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.39, H 4.76.  
Gef. » 68.14, 68.14, » 4.73, 4.56.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-nitrobenzoylaceton,



2 g [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton werden mit 40 ccm reiner Salpetersäure bei 15° übergossen. Es bildet sich nach kurzem Stehen zunächst eine in hellgelben Nadeln krystallisirende, salzartige Verbindung, kein Nitrirungsproduct, aus welcher durch Wasserzusatz wieder das unveränderte Ausgangsmaterial abgeschieden werden kann.

Lässt man dagegen die Temperatur langsam auf 27° steigen und erhält sie 15 Minuten lang, so tritt Nitrirung ein, was sich äusserlich dadurch bemerkbar macht, dass die Masse sich etwas dunkler gelb färbt und dickflüssiger wird. Man giesst in Wasser, filtrirt, wäscht zunächst mit Wasser, dann mit Natriumacetatlösung und schliesslich wiederum mit Wasser bis zum Verschwinden der Essigsäurereaction. Den Rückstand krystallisiert man zuerst aus 90-prozentiger Essigsäure um und erhält so ein zwischen 160° und 185° schmelzendes Product, welches durch längeres Kochen mit Alkohol am Rückflusskühler in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten krystallisiert das Nitrirungsproduct in feinen, gelben, verfilzten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt zwischen 198—199° liegt. Aus der Mutterlauge lässt sich eine kleine Menge nicht veränderter Substanz zurückgewinnen.

Das [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]nitrobenzoylaceton löst sich leicht in Benzol, aus dem es durch Ligroïnzusatz wieder ausgefällt werden kann, und in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht geändert wird. Verdünnte Aetzalkali-laugen nehmen es mit intensiv rothoranger Färbung auf, Essigsäure-zusatz oder Einleiten von Kohlensäure scheiden die Verbindung unter Farbenumschlag wieder aus. Reducirt man die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so wird sie farblos und aus dem klaren Filtrat fällt Essig-säure eine noch nicht näher untersuchte Substanz in grauweissen Flocken.

0.1164 g Sbst.: 0.2297 g CO<sub>2</sub>, 0.0364 g H<sub>2</sub>O.

0.1174 g Sbst.: 0.2330 g CO<sub>2</sub>, 0.0362 g H<sub>2</sub>O.

0.0966 g Sbst.: 13.8 ccm N (731 mm, 16.4°).

0.0869 g Sbst.: 12.3 ccm N (731 mm, 17°).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 53.93, H 3.37, N 15.73.

Gef. » 53.81, 54.12, » 3.47, 3.42, » 15.98, 15.79.

[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Phenylhydrazin,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C:N

I. [NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N].C

CH<sub>3</sub>.C.N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C.N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

II. [NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N].C

CH<sub>3</sub>.C:N

Erhitzt man äquivalente Mengen von [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Phenylhydrazin in alkoholischer, alkoholisch-essig-saurer, alkoholisch-salzsaurer oder in essigsaurer Lösung mit einander, so tritt schnell Rothorangefärbung ein, und es scheidet sich nach einiger Zeit, bei genügender Concentration, ein Theil des Azo-pyrazols in feinen, orangerothen Nadelchen ab. Am vortheilhaftesten arbeitet man in Eisessig, da in ihm das Condensationsproduct am leichtesten löslich ist. Zur Vollendung der Reaction erhält man die Flüssigkeit etwa eine halbe Stunde lang unter Rückfluss im Sieden und tropft nun, ohne die Flamme zu entfernen, so lange Wasser hinzu, bis die Krystallisation (A) beginnt, die durch weiteres Sieden sich langsam vermehrt. Man filtrirt kochend heiß und fällt aus dem Filtrat den Rest (B) des Azopyrazols durch Wasser aus.

Aus dem zuerst erhaltenen Product (A) gewinnt man durch wiederholte Krystallisation eine kleine Menge eines bei 211—212° schmelzenden Körpers, dem die Formel I zuertheilt wird, und der demgemäß zu bezeichnen ist als 1.3-Diphenyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5-methylpyrazol, wobei bemerkt werden mag, dass ihm ebenso gut die Formel II zukommen kann, da ein Beweis für die gegenseitige Stellung der Phenylgruppen sich nicht erbringen liess.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren der Portion (B) aus siedendem Alkohol, erhält man die stellungsisomere Verbindung II in reichlicher Ausbeute. Außer durch ihren bei 166—167° liegenden Schmelzpunkt unterscheidet sie sich äußerlich von I durch eine etwas beller orangerothe Farbe ihrer Krystallnadeln, structurell durch die Stellung der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe. Sie muss demgemäß bezeichnet werden als 1.5-Diphenyl-3-methyl-4-[*inact.* b. *p*-Nitranilin-azo]-pyrazol. Da die einmal schmelzpunktreinen Verbindungen sich auf keine Weise in einander überführen lassen, so ist Structurisomerie anzunehmen, die ja auch als eine nothwendige theoretische Forderung erscheint. In Alkohol ist der Körper I weit schwerer löslich, als Körper II. Beide lösen sich äußerst leicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen und werden aus diesen Lösungen nur schwierig durch Zusatz von viel Ligroin wieder ausgefällt. Da in ihrem Molekül saure Wasserstoffatome nicht vorhanden sind, so sind sie indifferent gegen wässriges Alkali, in welchem sie sich nicht einmal spurenweise lösen. Concentrirtre Schwefelsäure nimmt sie leicht mit orangegelber Farbe auf, Wasserzusatz scheidet sie unverändert ab. Erwärm't man auf 250°, so tritt Sulfurirung ein, was daran zu erkennen ist, dass eine in Wasser gegossene Probe keine flockige Ausscheidung mehr hervorruft. Beim Übersättigen mit Alkali bleibt die Lösung klar, während allerdings die Nuance sich nach orange hin verschiebt.

Körper I, Schmp. 211—212°. 0.2151 g Sbst.: 0.5407 g CO<sub>2</sub>, 0.0788 g H<sub>2</sub>O.  
0.1843 g Sbst.: 30.3 ccm N (731 mm, 18°).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.98, H 4.43, N 18.28.  
Gef. » 68.52, » 4.09, » 18.60.

Körper II, Schmp. 166—167°. 0.1458 g Sbst.: 0.3667 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O.  
0.1645 g Sbst.: 26.9 ccm N (731 mm, 14°).  
Gef. C 68.58, H 4.11, N 18.40.

Gemisch von I u. II, Schmp. 161—171°. 0.1512 g Sbst.: 0.3809 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O.  
0.1271 g Sbst.: 0.3190 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 68.70, 68.45, H 4.45, 4.44.

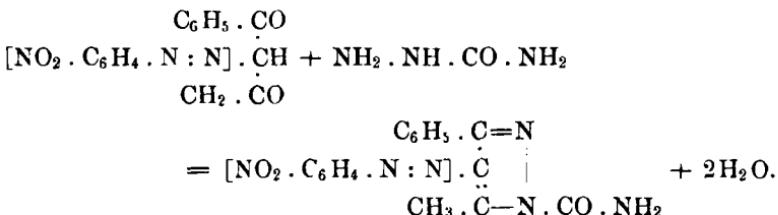
*3(5)-Phenyl-5(3)-methyl-4-[*inact.* b. *p*-Nitranilin-azo]-pyrazol aus [*inact.* b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Semicarbazid.*

CH <sub>3</sub> . C : N [NO <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . N : N] . C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . C : N C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . C . NH
bezw.	[NO <sub>2</sub> . C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . N : N] . C
	CH <sub>3</sub> . C . NH

5 g [*inact.* b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und 3 g schwefelsaures Semicarbazid werden in 250 ccm Alkohol von 96 pCt., dem 20 ccm Wasser

zugesetzt worden waren, gelöst, und die Lösung 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die zunächst gelbe Flüssigkeit nimmt allmählich eine intensiv rothgelbe Farbe an, während sich gleichzeitig orange, glitzernde Krystallchen abscheiden. Filtrirt man ab und kocht die Mutterlauge nochmals unter Rückfluss, so kann man eine zweite Portion des Condensationsproductes erhalten. Gesamtausbeute an reiner Substanz 4.2 g. Der Schmelzpunkt der orangeroten Verbindung liegt bei 241°. Sie ist nicht löslich in verdünnten Säuren, spurenweise löslich in kalter, orangefarben löslich in heißer, verdünnter Alkalilauge, scheidet sich beim Erkalten indessen zum allergrößten Theil wieder unverändert ab; von concentrirter Schwefelsäure wird sie orangegelb aufgenommen, Bichromatzusatz ändert die Farbe nicht. Benzol löst das Pyrazol leicht, Ligroinzusatz fällt es wieder aus. In kleinen Mengen ist es unzersetzt destillirbar.

Was die Constitution der Verbindung anbetrifft, so hätte man erwarten sollen, dass die Condensation im Sinne der folgenden Gleichung erfolgen würde:



Das ist indessen nicht der Fall, es wird vielmehr auch noch der am 2-Stickstoffatom des Pyrazolringes sitzende CO-NH<sub>2</sub>-Rest abgespalten und man gelangt so zu einem trisubstituierten Pyrazol.

Während die Theorie die beiden oben gekennzeichneten Condensationsproducte voraussehen lässt, welche sich nur durch die Anordnung der doppelten Bindungen im Pyrazolkern unterscheiden, war das erhaltene Product vollkommen einheitlich. Der Imidwasserstoff des secundären Stickstoffatoms verleiht dem Ganzen schwach sauren Charakter. Durch Behandlung mit Salpetersäure gelangt man zu einem Nitrirungsproduct.

0.1139 g Sbst.: 0.2611 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O.

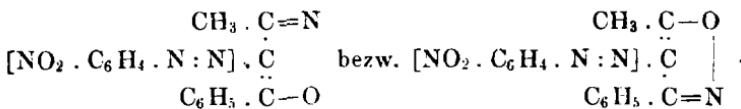
0.0974 g Sbst.: 0.2222 g CO<sub>2</sub>, 0.0390 g H<sub>2</sub>O.

0.0944 g Sbst.: 19 ccm N (731 mm, 12°).

0.0745 g Sbst.: 15 ccm N (740 mm, 12°).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.54, H 4.23, N 22.80.  
Gef. » 62.51, 62.22, » 4.56, 4.41, » 22.9, 22.95.

3-(5)-Phenyl-4-[<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-5-(3)-methylisoxazolon aus [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Hydroxylamin:



6 g [<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton werden in 250 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze 2 g salzaures Hydroxylamin in 15 ccm Wasser hinzugefügt. Dann lässt man vier bis fünf Stunden am Rückflusskühler kochen, wobei sich das Isoxazolon in langen, feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 192—193° abscheidet. Gesamtausbeute: 5.2 g.

Der neue Körper ist löslich in Alkohol und Aether, gut löslich in siedendem Eisessig, aus dem er beim Erkalten sich wieder ziemlich vollständig abscheidet, und äußerst leicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, aus denen er durch Zusatz von genügend Ligroin gefällt werden kann. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Isoxazolon mit röthlich-gelber Farbe aufgenommen.

Ebensowenig wie bei dem Condensationsproduct mit Semicarbazid konnte auch hier ein Isomeres aufgefunden werden, die Reaction scheint nur nach einer Richtung hin zu verlaufen.

0.1035 g Sbst.: 0.2361 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O.

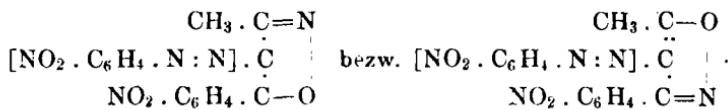
0.1156 g Sbst.: 0.2651 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O.

0.1081 g Sbst.: 17.2 ccm N (732 mm, 13.5°).

0.1072 g Sbst.: 17.0 ccm N (731 mm, 14°).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.34, H 3.89, N 18.18.  
Gef. » 62.21, 62.54, » 4.03, 4.03, » 18.06, 18.00.

3-(5-)*p*-Nitrophenyl-4-[<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-5-(3)-methylisoxazolon,



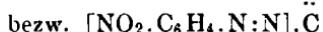
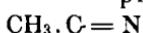
[<sub>inact. b.</sub> *p*-Nitranilin-azo]-nitrobenzoylaceton vom Schmp. 198—199° wird in siedendem Eisessig gelöst, überschüssiges salzaures Hydroxylamin hinzugefügt und unter Rückfluss eine halbe Stunde lang zum lebhaften Sieden erhitzt. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser fällt das Isoxazolon in braunen, bei 172° schmelzenden Krystallnadeln aus, deren Eigenschaften im Allgemeinen mit denjenigen, der vorstehenden Verbindung übereinstimmen, die um eine Nitrogruppe ärmer ist.

0.0861 g Sbst.: 15.2 ccm N (727 mm, 18.9°).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 19.83. Gef. N 19.40.

Säurespaltung des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoyl-acetons.

2-*p*-Nitrophenyl-3(5)-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5(3)-phenylpyrazol.



Kocht man das Combinationsproduct: [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton 60—80 Stunden mit 15-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, so geht es zum Theil in einen rothbraunen, in siedendem Alkohol äusserst schwer löslichen Körper über. Nach dem Erkalten kocht man den abfiltrirten Rückstand mit Alkohol, zur Entfernung des unveränderten Ausgangsmaterials, aus und krystallisiert den Rückstand durch Lösen in grossen Mengen absoluten Alkohols um. Man erhält brause, glänzende Schüppchen vom Schmp. 221—222°, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe auflösen. In siedendem Eisessig und namentlich in aromatischen Kohlenwasserstoffen lösen sie sich ganz gut auf. Den Analysenergebnissen zu Folge verläuft die Spaltung des Combinationsproducts analog derjenigen des [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters<sup>1)</sup>. Man muss annehmen, dass durch Abspaltung einer Acetyl- oder Benzoyl-Gruppe ein Hydrazon als Zwischenproduct entsteht, aus dem durch weitere Zerlegung *p*-Nitrophenylhydrazin abgetrennt wird. Letzteres condensiert sich dann mit noch unverändertem [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu dem 2-*p*-Nitrophenyl-3(5)-methyl-4-[inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-5(3)-phenylpyrazol.

0.1336 g Sbst.: 0.3035 g CO<sub>2</sub>, 0.0404 g H<sub>2</sub>O.

0.1160 g Sbst.: 0.2633 g CO<sub>2</sub>, 0.0360 g H<sub>2</sub>O.

0.1055 g Sbst.: 18.95 ccm N (732 mm, 18.80).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.68, H 3.74, N 19.63.

Gef. → 61.88, 61.90, » 3.37, 3.45, » 19.90.

Ueber eine Reihe stellungsisomerer Condensationskörper, erhalten aus dem nitriten [inact. b. *p*-Nitranilin-azo]-benzoylaceton und Phenylhydrazin, bzw. Semicarbazid einerseits und den directen Nitrirungsproducten derjenigen Verbindungen, welche aus der genannten fett-aromatischen Combination und Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin andererseits hergestellt werden können, soll demnächst berichtet werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3130.