

0.1628 g Sbst.: 0.1773 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.2288 g Sbst.: 0.3031 g Ag Br.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 29.58, H 2.82, Br 56.34.

Gef. » 29.70, » 2.87, » 56.37.

Die Analyse wäre allerdings auch mit der Annahme eines um zwei Wasserstoff ärmeren Substitutionsproductes vereinbar, doch würde man in diesem Falle nicht vier, sondern sechs Atome Brom zur Bildung verbrauchen.

Cyclopentadien giebt auch mit Schwermetallen Verbindungen, so entsteht beim Schütteln mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung ein weisser, sich schnell schwärzender Niederschlag<sup>1)</sup>. Versetzt man Kupferacetat mit Ammoniak, dann mit Natronlauge und mit soviel Ammoniak, dass der entstehende Niederschlag sich eben wieder löst, so entsteht beim Schütteln mit Cyclopentadien eine helle Fällung, die rasch gelbroth wird. Mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat entsteht in alkoholischer Lösung ein schwerer Niederschlag, der sich nicht umkristallisiren liess. Seine Analysen stimmten annähernd zur Formel C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub>. Auch Quecksilberacetat giebt eine Verbindung mit Cyclopentadien.

Bei dieser Untersuchung, die fortgesetzt wird, erfreute ich mich der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Ernst Winter.

---

**12. Carl Bülow und Wilhelm Höpfner: Beiträge zur Kenntniss der Combinationen des Acetondicarbonsäureäthylesters mit Diazoverbindungen und Beobachtungen über die Spaltungsproducte jener Verbindungen.**

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Instituts der Universität Tübingen.]  
(Eingeg. am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In ihrer ersten Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure kamen v. Pechmann und Jenisch<sup>2)</sup> zu dem Schluss, dass das Reactionendproduct beider Substanzen als ein Disbenzol-azoaceton von der Formel: [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.]CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.[N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] aufzufassen sei, weil der Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung gegeben hatte. Diese Thatsache wurde als beweiskräftiger Grund gegen die noch etwa in Betracht kommende Hydrazonformel angesehen.

Als Bestätigung dieser Folgerung konnte die Mittheilung Bamberger's<sup>3)</sup> gelten, dass er aus Diazobenzol und Acetessigsäure, bezw.

<sup>1)</sup> Vergl. Krämer u. Spilker, diese Berichte 29, 554 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3255 [1891]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3260 [1891].

Aceton einen empirisch gleich zusammengesetzten, indessen physikalisch und chemisch verschiedenen Körper erhalten habe, welcher das wirkliche Hydrazon des Mesoxalaldehyds:

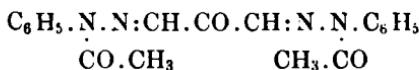


sein sollte. Da sich diese Verbindung indessen späterhin als Formacylmethylketon:



erwies<sup>1)</sup>), und da überdies die Alkalilöslichkeit des »Disbenzol-azoacetons« mit der Azoformel nur dann in Einklang zu bringen war, wenn man übereinstimmend mit Victor Meyer<sup>2)</sup> annimmt, dass die »Benzol-azo-gruppe« acidifizirende Eigenschaften besitzt, so wurde die Untersuchung der genannten Substanz von v. Pechmann und Vanino<sup>3)</sup> aufs Neue aufgenommen.

Es gelang diesmal, aus ihr, unter Anwendung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink, genügende Mengen einer Diacetylverbindung herzustellen, deren Constitution dem Formelbild:



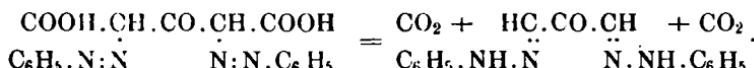
entspricht, weil sie bei der Spaltung durch Reduction Acetanilid<sup>4)</sup> liefert. Aus diesem Grunde musste nunmehr dem seitherigen Disbenzol-azoaceton die Formel:



zuertheilt werden.

Es entsteht also durch Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure unter den von v. Pechmann angegebenen Bedingungen das Dihydrazon des Mesoxalaldehyds

Wenn man nun bedenkt, dass seine Bildung aus der genannten Säure unter Abspaltung von zwei Molekülen Kohlendioxyd vor sich geht, so kann man, entsprechend unseren diesbezüglichen Kenntnissen, annehmen, dass die primär entstehende Azocombination unter den obwaltenden Umständen in secundärer Reaction, ähnlich wie beim [Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester<sup>5)</sup>, im Sinne folgender Gleichung gespalten wird, indem die Azoverbindung in ein kohlenstoffärmeres Hydrazon übergeht:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3210, 3539 [1892].

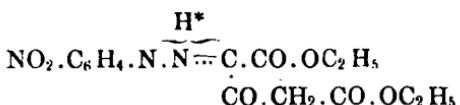
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 11 [1888]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3190 [1892].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3196 [1892]. <sup>5)</sup> Diese Berichte 32, 2832 [1899].

Weil nun erfahrungsgemäss die den aliphatischen Ketosäuren entsprechenden Kuppelungsproducte der Ketoester beständigere und meist gut isolirbare Verbindungen sind, so erschien es uns angebracht, zunächst einmal die Einwirkung äquimolekularer Mengen von normalen und Isodiazoverbindungen auf eine Molekel Acetondicarbonsäureäthylester zu studiren und die sich bildenden Kuppelungsproducte und ihre Spaltungen und Condensationen genauer zu untersuchen.

Zunächst hat sich herausgestellt, dass bei der Einwirkung der normalen Diazoverbindung des *p*-Nitranilins auf die essigsaure, oder seiner Isodiazoverbindung auf neutrale, soda- oder schwach ätzalkalische Lösung des Acetondicarbonsäureesters die Combination ohne molekulare Spaltung vor sich geht, dass sich ziemlich glatt eine Molekel mit einer Molekel vereinigt, und dass die Endproducte in allen Fällen die gleichen sind.

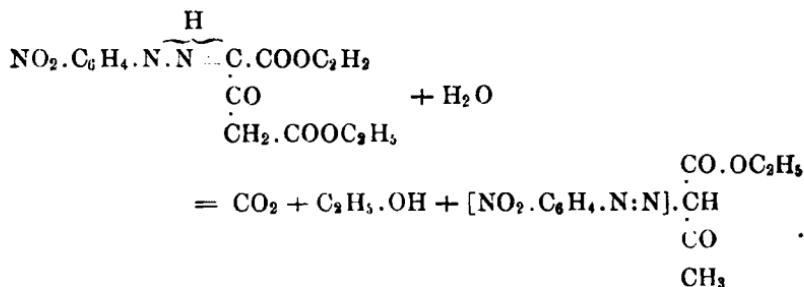
In seinen Eigenschaften reagirt der [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester zum Theil als Hydrazon, zum Theil als Azokörper, weshalb wir ihm die Formel



zuertheilen, um damit die Labilität des mit einem Stern gekennzeichneten Wasserstoffatoms auszudrücken.

Kocht man ihn längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler, so spaltet sich eine Carbäthoxylgruppe ab, und zwar diejenige, welche am entferntesten von der Stickstoffmolekel steht, denn das Endresultat des Vorganges ist der bekannte [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester<sup>1)</sup>, bzw. die ihm entsprechende Säure.

Der Vorgang muss demgemäß folgendermaassen formulirt werden:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3122 [1898].

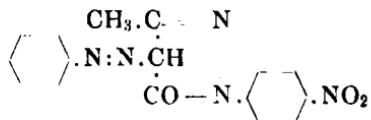
Wendet man hingegen als Verseifungsmittel Salzsäure an, so findet eine zum Theil weitergehende Spaltung statt:

Die primär entstehende (*p*-Nitranilin-azo)acetessigsäure gibt Essigsäure ab; als Zwischenprodukt muss das *p*-Nitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure entstehen. Dieses liefert durch weitere Spaltung *p*-Nitrophenylhydrazin, welches nun endlich mit noch unzersetztem Ausgangsmaterial sich zu 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolone<sup>1)</sup> condensirt.

Derselbe Körper wurde bereits früher gewonnen, und zwar entweder durch Dinitrieren von 1-Phenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon, oder aber durch Behandlung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons mit Salpetersäure bei einer Temperatur von 55°.

Um die Stellung der Nitrogruppen mit voller Sicherheit zu fixiren, wurde die genannte Dinitroverbindung noch auf zwei anderen, neuen Wegen hergestellt:

1. dadurch, dass [Anilin-azo-]acetessigester zuvörderst mit *p*-Nitrophenylhydrazin zu 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon von folgender Constitution:



gekuppelt wurde.

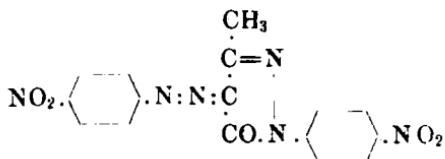
Diese Verbindung unterscheidet sich von der Stellungsisomeren, in welcher die Nitrogruppe in Parastellung zur Azogruppe steht, durch einen um 60° höher liegenden Schmelzpunkt und ausserdem, höchst auffallend, durch ihre besondere Schwerlöslichkeit in den bekannten organischen Lösungsmitteln.

Da man nun durch Behandlung dieser Substanz mit Salpetersäure zu genau dem gleichen Körper gelangt wie beim Nitriren von 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilinazo]-5-pyrazolon, so ist schon durch diese Art der Darstellung seine Constitutionsformel sichergestellt, da in jenem wie in diesem die Stellung der schon vorhandenen primären Nitrogruppe feststeht.

2. wurde das Dinitroproduct auch noch auf die Weise gewonnen, dass wir [*p*-Nitranilin-azo-]acetessigester mit *p*-Nitrophenylhydrazin condensirten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3122 (1898).

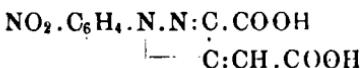
Es kann demnach nicht bezweifelt werden, dass dem oben genannten Salzsäurespaltungsproduct des [*p*-Nitranilin azo]-acetondicarbonsäureesters die Constitutionsformel



zukommt.

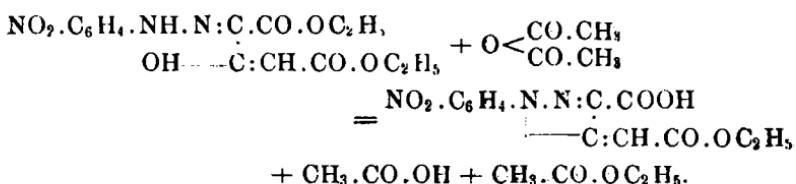
Zerlegt man endlich die Acetondicarbonsäureester-Combination mit Alkalien und fällt dann mit Mineralsäure, so resultirt nach dem Umkristallisiren des Niederschlages eine farblose, bei  $251^{\circ}$  schmelzende Säure, welche, wie die Analysen mit Sicherheit ergeben haben, so entstanden sein muss, dass aus der durch vollständige Verseifung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesters gebildeten Dicarbonsäure noch eine Molekel Wasser ausgetreten ist.

Aus der ganzen Reihe der dieser Thatsache entsprechenden, theoretisch möglichen Verbindungen stimmt die Annahme am besten mit den gefundenen Eigenschaften, dass die »Anhydro-[*p*-nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure« als ein dem Formelausdruck:



entsprechender Körper aufzufassen sei, eine Vermuthung, deren Richtigkeit weitere Untersuchungen erhärten sollen.

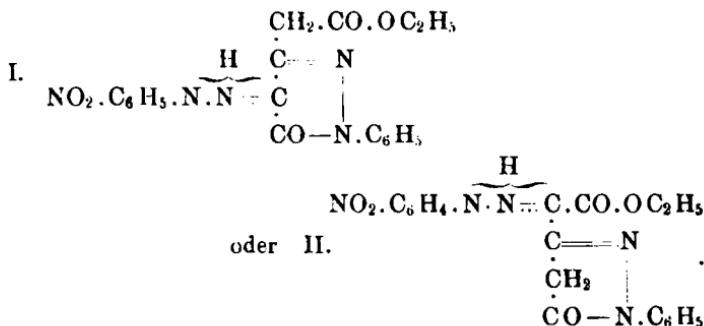
Die »Anhydroäure« lässt sich mit Aetzalkali in Gegenwart von Phenolphthalein glatt und scharf als zweibasische Säure titriren. Durch Einwirkung von Ammoniak auf ihre alkoholische Lösung gewinnt man ein saures Ammoniumsalz, aus dem durch doppelte Umsetzung die ihm entsprechenden Metallsalze hergestellt werden können. Esterifizirt man die Dicarbonsäure durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung, so erhält man ein Monoäthylat, welches auch direct aus dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester, neben einem noch nicht untersuchten zweiten Körper, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, ein Vorgang, der etwa folgendermaassen zu interpretiren sein dürfte:



Kocht man die farblose »Anhydrosäure« mit Barytwasser, so wird sie unter Wasseraufnahme in das nun hellgelb gefärbte, sehr schwer lösliche Baryumsalz umgewandelt, welches sich selbst aus stark verdünnten Lösungen schnell in langen feinen Nadeln ausscheidet.

Ganz ähnlich, nur in ihren Nebenwirkungen charakteristischer, ist die Einwirkung von überschüssigem caustischem Kali: Versetzt man die alkoholische Lösung der Säure mit Kalilauge, so scheidet sich das rein gelb gefärbte Dikaliumsalz aus, lässt man sie dagegen mit stark verdünntem, wässrigem Alkali in der Kälte wochenlang stehen, so nimmt die zunächst farblose Lösung langsam eine blaurothe Färbung an, ein Kennzeichen, dass unter Wasseraufnahme Rückbildung in ein der ursprünglichen Combination nahestehendes Product stattgefunden hat.

Condensirt man den [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester mit Hydrazinen oder Hydroxylamin, so sind theoretisch zwei verschiedene, stellungsisomere Pyrazolone bezw. Isoxazolone möglich, und zwar bei Anwendung von Phenylhydrazin die Verbindungen:



Das Experiment bestätigt diese Forderung, da tatsächlich zwei verschiedene Pyrazolone erhalten wurden, von denen das eine gelb, das andere orangeroth gefärbt ist.

Allen Erfahrungen gemäss, lassen bereits diese Färbungen einen Schluss auf die Constitution zu. Dem orangerothen Körper muss die Formel I zukommen, da die ganze Reihe der bekannt gewordenen, einfachen Azopyrazole diese Färbung besitzt, während dem gelben die Formel II zuzuertheilen wäre, da allen bekannten, aliphatischen Diazoniumkuppelungsproducten diese Nuance eigen ist, und in ihr die Azogruppe gerade an dem aliphatischen Theil des ursprünglichen Acetondicarbonsäureester-Restes hängt.

Diesem indirekten Beweise liess sich ein directer zugesellen, da es gelang, durch Verseifung des orangerothen Productes eine Monocarbonsäure herzustellen, welche man durch Abspaltung von Kohlen-

säure in das seiner Constitution nach bekannte, bei 199° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon<sup>1)</sup> umwandeln kann.

Damit ist aber auch ohne Weiteres die Constitution des gelben Pyrazolons festgelegt.

Was die den Phenylhydrazincondensationsproducten entsprechenden Oxim- und Semicarbazone-Derivate, sowie die Einwirkung von Ammoniak auf [*p*-Nitranilin-azo]acetondicarbonsäureester anbetrifft, so verweisen wir auf den experimentellen Theil der Arbeit, in welchem nun die genauerer Bedingungen, unter denen die neu aufgefundenen und untersuchten Substanzen dargestellt worden sind, beschrieben werden sollen.

### Experimenteller Theil.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäurediäthylester,

H



I. 2.2 g Acetondicarbonsäureester werden in 300 g Alkohol von 96 pCt. gelöst, das Ganze durch Zusatz von 40 ccm einer 10-prozentigen Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und nun unter fortwährendem Rühren 82 g 25-prozentiges *p*-Nitroisodiazobenzol-natrium (Nitrosaminroth, *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, *p*-Nitro-antidiazobenzolnatrium), gelöst in 300 ccm Wasser, hinzugefügt. Die Temperatur der Mischung betrug 20°. Bereits nach fünf Minuten beginnt die Ausscheidung von feinen, gelben Nadeln aus der bräunlich gefärbten, zunächst ganz klaren Lösung. Nach zweistündigem Stehenlassen, bzw. dann, wenn die Flüssigkeit beginnt, sich merklich dunkler zu färben, filtrirt man den Krystallbrei ab. Ueberlässt man die Mutterlauge abermals mehrere Stunden sich selbst, so gewinnt man eine zweite Krystallisation, die durch anhaftende Zersetzungssproducte röthlich braun gefärbt ist. Erste Ausbeute 12 g, zweite 6 g. Letztere wurde, da ihre Reinigung zeitraubend ist, mit Hülfe von Phenylhydrazin, wie weiter unten angegeben werden wird, auf zwei stellungsisomere Pyrazolone verarbeitet.

Lässt man das sodaalkalische Filtrat einen halben Tag oder länger stehen, so hat sich nach dieser Zeit ein rothbrauner Körper ausgeschieden. Filtrirt man ab, wäscht und kocht mit viel Wasser aus, so bekommt man eine gleichfarbige Lösung, während in geringer Menge ein bläulich-schwarzes Pulver zurückbleibt, welches, isolirt und gereinigt, sich in verdünnter Natronlauge mit rein blauer Farbe auf löst und deshalb wahrscheinlich ein Disazokörper sein dürfte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3128 [1898].

Das rothbraune, wässrige Filtrat wurde eingedampft, der hinterbleibende Rückstand mit stark verdünnter Sodalösung aufgenommen und nun das Ganze mit Essigsäure schwach übersättigt. Es fällt ein gelber Körper aus, der, aus Eisessig umkristallisiert, sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als die von Bülow (diese Berichte 31, 3126 [1898]) beschriebene [*p*-Nitranilin-azo]-acet-essigsäure erwies. Seine Analyse ergab dementsprechend:

$C_{10}H_9O_5N_3$ . Ber. C 47.81, H 3.59.  
Gef. » 47.67, » 3.61.

Versetzt man das essigsäure Filtrat der [*p*-Nitranilin-azo]-acet-essigsäure mit Salzsäure, so scheidet sich eine weisse Verbindung ab, die, aus Wasser umkristallisiert, bei  $251^{\circ}$  schmilzt, und sich dadurch als die noch genauer zu beschreibende [*p*-Nitranilin-azo]-anhydro-acetondicarbonsäure kennzeichnete.

II. [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester erhält man auch, wenn man *p*-Nitrobenzolisodiazotat mit Acetondicarbonsäureester in schwach ätzalkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammenlegt, eine Versuchsbedingung, welche die Umlagerung des Isodiazotates in die normale, leicht kuppelnde Diazoverbindung ausschliesst. Die sich ergebenden Mutterläugen verarbeitet man am schnellsten auf das Combinationsproduct, indem man überschüssige Kohlensäure einleitet.

III. Stellt man die normale Diazoniumlösung des *p*-Nitranilins dar und legt sie mit einer alkoholischen Lösung des Acetondicarbonsäureesters, der genügend Natriumacetat zugefügt worden war, zusammen, so gewinnt man in ebenfalls guter Ausbeute das gleiche Reactionsendproduct wie nach den beiden voranstehenden Methoden.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester schmilzt bei  $110^{\circ}$ ; wenn man ihn aus siedendem 80-prozentigem Alkohol umkristallisiert, so scheidet er sich aus der Lösung in langen, derben, gezähnten, gelben Krystallen aus. Er ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Beuzol und Eisessig, löslich in Ligroin, wenig löslich in Wasser. Er wird, was sehr bemerkenswerth ist, von verdünnter Natriumcarbonatlösung, besser aber noch von schwacher, kalter Natronlauge mit kirsrother Farbe aufgenommen und durch sofortiges Einleiten von reiner Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden.

Lässt man die verdünnte wässrige, ätzalkalische Lösung 1—2 Stdn. in der Kälte stehen, so tritt Verseifung ein, und es entsteht das Tri-natriumsalz der [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure, dessen Lösung weinrot gefärbt ist. Essigsäure fällt aus ihr ein gelblich weisses Mononatriumsalz aus.

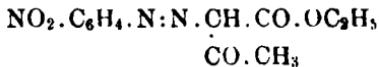
0.1530 g Sbst.: 0.2827 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.1256 g Sbst.: 0.2350 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — 0.1155 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 738 mm). — 0.0998 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1042 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 739 mm). — 0.0989 g Sbst.: 10.5 ccm N (18.4°, 739 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.25, H 4.74, N 11.96.  
Gef. » 51.19, 51.03, » 4.60, 4.84, » 12.10, 11.91, 11.95, 11.93.

Verseifung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure-äthylesters mit Wasser.

3 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester wurden mit 100 ccm Wasser am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei schmilzt die Verbindung zunächst zu einem hellbraunen, ziemlich beweglichen Oel, von dem sich ein geringer Theil in der heissen Flüssigkeit mit rein gelber Farbe löst. Nach drei Tage langem Kochen hat sich das Oel langsam in eine krystallinische Masse verwandelt, ein Zeichen, dass die Zerlegung des Ausgangsmaterials durchgeführt worden ist.

Krystallisiert man den festen Kuchen mehrmals aus heissem Metylalkohol um, so erhält man einen rein gelben Körper in schönen Nadeln, der constant bei 127° schmilzt, und sich in seinen Reactionen als identisch mit dem von Bülow aus Acetessigester und Nitrosaminroth dargestellten Combinationsproduct der Formel



erwies. Er muss demzufolge aus dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester durch Abspaltung derjenigen Carboxäthylgruppe entstanden sein, welche am entferntesten von der Stickstoffmolekel liegt, oder umgekehrt ausgedrückt: Durch den Eintritt eines aromatischen Azorestes in die Molekel des Acetondicarbonsäureesters erlangt die jenem zunächstliegende Carboxylgruppe gegenüber der entfernteren in gewissem Sinne eine grössere Stabilität und Acidität, da sie, im Gegensatz zur zweiten, das mit ihr verbundene Aethyl zu halten vermag, und dadurch selbst gegen Lostrennung vom übrigen Atomcomplex geschützt ist.

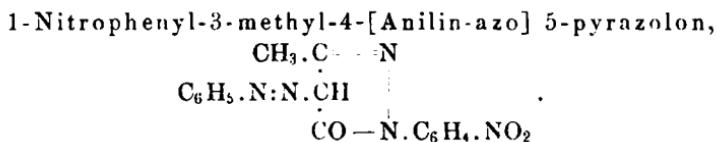
0.0989 g Sbst.: 0.1870 g CO<sub>2</sub>, 0.0420 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 19.8 ccm N (6°, 726 mm). — 0.1655 g Sbst.: 22.4 ccm N (12°, 728 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.61, H 4.66, N 15.05.  
Gef. » 51.56, » 4.75, » 15.35.

Zur weiteren Identificirung des durch Kochen mit Wasser gewonnenen Spaltungsproductes wurde es in eisessigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in der Siedehitze condensirt. Aus der sich schnell orangeroth färbenden Flüssigkeit krystallisiert nach kurzer Zeit das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon in derben rothen Nadeln vom Schmp. 199.5° aus.

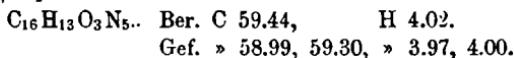
Ausserdem stellten wir aus obigem, bei 127° schmelzendem Körper durch Lösen in möglichst wenig siedendem Alkohol und Hinzufügen der 20-fachen Menge concentrirter Ammoniakflüssigkeit, das sich nach einigem Stehen in langen, gelben, haarfeinen Nadeln abscheidende [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäureamid dar. Es schmolz, aus Eisessig umkristallisiert, bei 225—226° und lieferte bei einer Verbrennung für die Formel  $C_{10}H_{10}O_4N_4$  stimmende Zahlen.

Durch die Herstellung dieser beiden Körper ist die Identität der durch Kochen mit Wasser aus dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester erhaltenen Verbindung mit dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester sichergestellt.



Behufs Ermittlung des Einflusses, welchen die Stellung der Nitrogruppe auf die Eigenschaften des Körpers ausübt, wurde die dem 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon isomere Verbindung, das 1-Nitrophenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon, erzeugt, eine Substanz, in der die Nitrogruppe nicht an den Azophenylrest gebunden ist, sondern an jenem  $C_6H_5$  sitzt, welches sich direct mit dem Pyrazolonstickstoff verkettet. Man kann es erhalten durch Condensation von 1 Mol. [Anilin-azo]-acetessigester mit 1 Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in der 20-fachen Menge Eisessig, indem man die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich der neue Körper in gelben Krystallnadeln aus, die, einmal aus Nitrobenzol und Eisessig umkristallisiert, bei 249° schmelzen. In den übrigen, gebräuchlichen, organischen Solventien ist er nicht leicht löslich.

0.1029 g Sbst.: 0.2238 g  $CO_2$ , 0.0368 g  $H_2O$ . — 0.1028 g Sbst.: 0.2238 g  $CO_2$ , 0.0370 g  $H_2O$ .



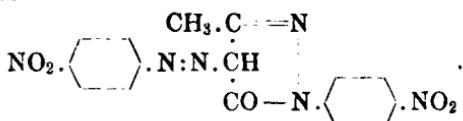
#### Spaltung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylesters mit Salzsäure.

5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäurediäthylester wurden mit 100 ccm 10-procentiger reiner Salzsäure 4 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Die zunächst ölige Masse geht dabei ganz allmählich in ein gelbes, feinkristallinisches Pulver über, welches, wie die Untersuchung ergab, geringe Mengen des unveränderten Esters, dann [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure und als Hauptproduct 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon enthielt.

Um sie von einander zu trennen, kocht man zunächst den abgesaugten Rückstand schnell mit der zehnfachen Menge 80-prozentigen Alkohols aus, wodurch der Ester entfernt wird. Man fällt ihn mit Wasser aus und erkennt ihn leicht an seinem Schmelzpunkt und seinem charakteristischen Verhalten gegen Natronhydrat.

Der etwas mit kaltem Wasser gewaschene Rückstand wird zunächst, um die [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure herauszulösen, mit der zehnfachen Menge Eisessig eine Viertelstunde am Rückflusskühler gekocht; dann filtrirt man heiß ab, wäscht das auf dem Filter verbleibende Product, das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, mit siedendem Eisessig und nun mit Alkohol aus und trocknet es im Exsiccator.

Der auf diese Weise von den Beimengungen gereinigte Dinitrokörper erwies sich als vollkommen identisch mit dem von Bülow durch Verseifung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters erhaltenen Product der Formel



Er ist nahezu unlöslich in fast allen gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von siedendem Nitrobenzol, aus dem er denn auch am besten umkristallisiert wird, schmilzt bei 296°, verpufft beim schnellen Erhitzen und zeichnet sich durch besonders stark elektrische Eigenschaften aus, wodurch die exacten Wägungen von Substanz für die Analyse beträchtlich erschwert werden.

0.0935 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_6$ . Ber. N 22.86. Gef. N 22.96.

Seine Constitution wurde, gemäss den im allgemeinen Theil genannten synthetischen Methoden sichergestellt. Die erhaltenen Präparate zeigen übereinstimmende, physikalische und chemische Eigenschaften.

Die folgenden Verbrennungen stammen von einem Product, welches durch Condensation von [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure mit *p*-Nitrophenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gewonnen worden war.

0.1011 g Sbst.: 0.1940 g  $\text{CO}_2$ , 0.035 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1008 g Sbst.: 21.5 ccm N (22°, 737 mm). — 0.2280 g Sbst.: 47 ccm N (22.8°, 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_6$ . Ber. C 52.02, H 3.40, N 22.86.

Gef. » 52.32, » 3.74, • 22.05, 22.85.

#### Verseifung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesters durch Alkalien.

Löst man 10 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester in 100 ccm 96-prozentigem Alkohol auf und fügt 40 ccm einer 10-pro-

centigen Kalilauge hinzu, so wird die rein gelbe Lösung sofort dunkel kirsroth. Bereits nach zweistündigem Stehen ist die ganze Flüssigkeit zu einem dichten Krystallbrei erstarrt. Man überlässt das Ganze noch 24 Stdn. sich selbst, filtrirt dann ab und wäscht den Rückstand mit Alkohol aus. Derselbe besteht aus einem Filz feiner, gelber Nadeln und stellt das Kaliumsalz einer Säure dar. In Wasser ist es leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so fällt sofort jene als ein rein weisser Niederschlag aus, der, abgesaugt und aus heissem Wasser umgelöst, in langen, weissen Nadeln krystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 251° liegt.

Die »Anhydro[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure«, deren empirische Formel  $C_{11}H_7O_6N_3$  ist, unterscheidet sich von der [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure  $C_{11}H_9O_7N_3$  durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser. Sie ist, ausser in heissem Wasser, auch noch löslich in Alkohol und Eisessig, schwer oder kaum löslich in Aether, Aceton, Benzol und Ligroin.

Ihre wässrige Solution röthet blaues Lakmuspapier stark, wird durch Zusatz von Eisenchlorid röthlich-braun gefärbt und nimmt Brom auf. In concentrirter Schwefelsäure ist die Anhydrodicarbonsäure, was besonders beachtenswerth ist, vollkommen farblos löslich; Zusatz von Oxydationsmitteln ruft keine sichtbare Reaction hervor. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird Kohlensäure abgespalten.

Es wurden 12 Verbrennungen von verschiedenen Herren unseres Laboratoriums ausgeführt, die alle bestens auf die Formel  $C_{11}H_7O_6N_3$  stimmen. Wir greifen ohne Wahl die folgenden heraus:

0.1400 g Sbst.: 0.2441 g  $CO_2$ , 0.0355 g  $H_2O$ . — 0.1916 g Sbst.: 0.8350 g  $CO_2$ , 0.0465 g  $H_2O$ . — 0.1845 g Sbst.: 18.4 ccm N (13.5°, 720 mm). — 0.1065 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 727 mm).

$C_{11}H_7O_6N_3$ . Ber. C 47.6, H 2.5, N 15.2.  
Gef. » 47.56, 47.48, » 2.83, 2.71, » 15.27, 15.48.

Eine Titration, ausgeführt mit einer Natronlösung, von welcher 460.1 ccm gleich 100 ccm normal waren, ergab, dass 0.2014 g Sbst. 6.63 ccm dieser Lauge verbrauchen, was bei einem Molekulargewicht von 277 dem Werthe 1982 anstatt 2000 als Anhydro-dicarbonsäure entspricht oder aber auf Procente umgerechnet:

$C_{11}H_5O_6N_3Na_2$ . Ber. Na 14.3. Gef. Na 14.2.

Saures Ammoniumsalz der »Anhydro[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure».

5 g Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst, concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt und ganz gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit setzen sich weisse, derbe Krystalle ab, die bei 275° schmelzen. Ausbeute 4 g. Das Ammoniumsalz ist in Wasser leicht löslich. Mit Hülfe dieser Lösung konnten durch doppelte Umsetzung

die meist schön krystallisirenden Salze einiger alkalischer Erden und Schwermetalle, wie z. B. das Baryum-, Silber-, Kupfer- und Eisen-Salz, gewonnen werden.

$C_{11}H_{10}O_6N_4$ . Ber. C 44.9, H 3.4, N 19.2.  
Gef. » 44.77, » 3.20, » 19.43, 19.21.

**Phenylhydrazin und Anhydro-[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure.**

Ganz besonders wichtig für die Constitutionsbestimmung der Anhydro-[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure erschien es, ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, um zu sehen, ob die Ketogruppe des ursprünglichen Acetondicarbonsäurediäthylesters noch im Atomcomplex vorhanden sei oder nicht. Die Condensation der Componenten in essigsaurer Lösung führte zu keinem greifbaren Resultat. Dann wurden 1.3 g Säure in absolutem Alkohol gelöst, 10 Tropfen Phenylhydrazin hinzugegeben, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, da nach 1-stündigem Stehen sich nichts abgeschieden hatte, etwas eingedampft. Nach 24 Stdn. hatten sich weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln ausgeschieden, die umkristallisiert bei 210° schmolzen. Die neue Verbindung ist kein Hydrazon und kein Hydrazid, da sie die Bülow'sche Reaction nicht giebt, sondern das Phenylhydrazinsalz der weissen Säure, denn sie reducirt Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte und lässt, nachdem man sie mit ganz verdünnter Natronlauge erwärmt hat, auf Zusatz überschüssiger Salzsäure die Anhydrosäure aus der Lösung fallen, die durch ihren Schmp. 251° charakterisiert wurde. Eine Stickstoffbestimmung ergänzte die Reaktionen:

0.0970 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{17}H_{15}O_6N_5$ . Ber. N 18.2. Gef. N 18.66.

**Saures Silbersalz der Anhydrosäure.**

Versetzt man die wässrige Lösung des oben beschriebenen, sauren Ammoniumsalzes mit Silbernitratsolution, so fällt das entsprechende saure Silbersalz in feinen, kleinen, weissen Nadelchen aus, die sich an Licht und Luft leicht schwärzen. Sie sind schwer löslich in siedendem Wasser.

0.2029 g Sbst.: 0.0736 g Ag. — 0.2405 g Sbst.: 0.0894 g Ag.

$C_{11}H_6O_6N_3Ag$ . Ber. Ag 28.07. Gef. Ag 27.2, 27.9.

**Anhydro-[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäuremono-äthylester.**

2.0 g der »Dicarbonsäure« wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt, zwölf Stunden lang sich selbst überlassen und dann in 500 ccm einer zehnprozentigen

Kochsalzlösung, welche von aussen stark abgekühlt worden war, gegossen. Als bald schieden sich feine weisse Nadeln aus, die abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und aus verdünntem (80-prozentigem) Alkohol umkristallisiert, bei 180° schmolzen. Der Ester ist wenig löslich in heissem Wasser, langsam in Natriumcarbonat und verdünnter Aetzlauge.

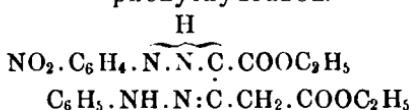
0.1052 g Sbst.: 0.2970 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 51.14, H 3.60.

Gef. » 51.07, » 3.42.

Condensation des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesters mit Phenylhydrazin.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester-phenylhydrazone.



Das Hydrazon lässt sich nur schwer in analysenreinem Zustande gewinnen, da es unter Alkoholabspaltung besonders leicht, wie das im theoretischen Theil dieser Arbeit des Näheren aus einander gesetzt worden ist, in die zwei möglichen stellungsisomeren Pyrazolonderivate übergeht. Am besten erhält man es, wenn man die alkoholischen Lösungen des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesters mit der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne irgend welchen weiteren Zusatz mischt und achtundvierzig Stunden lang in der Kälte stehen lässt. Nach dieser Zeit haben sich derbe, rothe Krystalle vom Schmp. 160° abgeschieden.

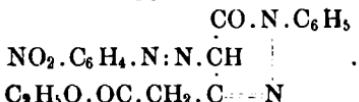
Das Hydrazon unterscheidet sich von dem ähnlich aussehenden rothen Pyrazolon, dem 1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon vor allem durch den Schmelzpunkt und seine rein bläulich-rothe Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure, während die des anderen Körpers orangeroth ist.

0.0880 g Sbst.: 0.1840 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.0790 g Sbst.: 10.75 ccm N (12°, 758 mm). — 0.1040 g Sbst.: 14.75 ccm N (10°, 750 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 57.13, H 5.21, N 15.87.

Gef. » 57.02, » 5.17, » 16.01, 15.80.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.



5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester wurden in rein alkoholischer Lösung mit 2 g Phenylhydrazin solange am Rückfluss-

kühler gekocht, bis das Pyrazolon sich in schönen, derben, rothen Krystallen abschied, die sofort heiss von der Mutterlauge abgesaugt werden müssen, da aus ihr beim Erkalten, neben einer weiteren Portion des rothen Körpers, sich auch noch reichliche Mengen des isomeren gelben 1-Phenyl-3-essigester[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons abscheiden.

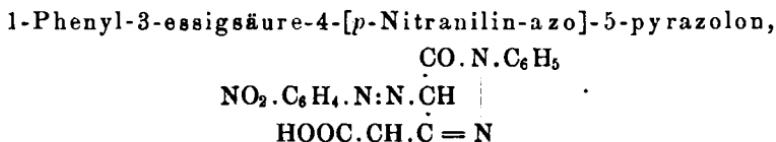
Die in der Ueberschrift genannte Verbindung schmilzt bei 189°, ist so gut wie unlöslich in heissem Wasser und Ligroin, nicht besonders löslich in Alkohol und Aether, wird dagegen gut aufgenommen von Eisessig, Benzol und Chloroform und kann aus den Lösungen der beiden letzteren Solventien durch Ligroinzusatz wieder krystallinisch abgeschieden werden. Concentrirtre reine Schwefelsäure löst sie mit orangerother Farbe, die durch Kaliumbichromat vorübergehend blaugrün wird; auch von verdünnter Natronlauge wird sie gelöst und kann aus ihr durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden werden, ein Verhalten, welches darauf schliessen lässt, dass die Methylengruppe des Acetondicarbonsäureester-Restes auch hier noch befähigt ist, als schwache Säure zu fungiren.

0.1293 g Sbst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O. — 0.1195 g Sbst.: 0.2529 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. — 0.1613 g Sbst.: 0.3380 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1371 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1035 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 742 mm).



Ber. C 57.72, H 4.30, N 17.62.

Gef. » 57.58, 57.71, 57.45, » 4.65, 4.52, 4.13, » 17.95, 17.94.



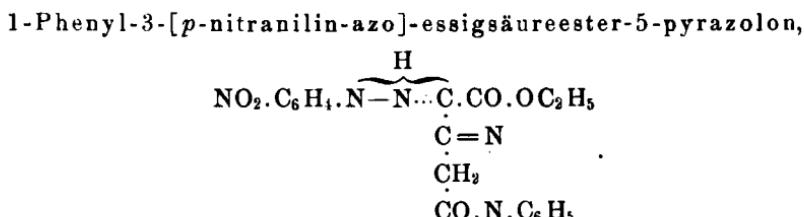
3.0 g 1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, suspendirt in Alkohol, werden mit überschüssigem Alkali versetzt und zehn Minuten lang gekocht. Nachdem dann die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt worden ist, und man von event. ausgefallenem Chlorkalium abfiltrirt hat, lässt man langsam erkalten und erhält so die Pyrazoloneessigsäure in Form gut ausgebildeter, gelblich-rother, gezählter Nadeln, die bei 196° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen. Sie sind löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

0.1030 g Sbst.: 0.2090 g CO<sub>2</sub>, 0.0347 g H<sub>2</sub>O. — 0.0873 g Sbst.: 0.1780 g CO<sub>2</sub>, 0.0283 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 734 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 55.58, H 3.54, N 19.07.

Gef. » 55.39, 55.60, » 3.74, 3.67, » 19.39.

Erhitzt man 1-Phenyl-3-essigsäure-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon auf eine Temperatur, die etwas über 196° liegt, so geht die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure in einen Körper über, der sich reinigen liess dadurch, dass er in verdünntem Alkali aufgenommen wurde und aus seiner orangefarbenen alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden konnte. Aus Essigsäure umkristallisiert, schmolz er scharf bei 199.5° und zeigte sich auch in seinen sonstigen Reactionen als vollkommen übereinstimmend mit dem von Bülow<sup>1)</sup> aus Nitrosaminroth und Acetessigester erhaltenen und seiner Constitution nach bekannten 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, sodass durch die Zurückführung des 1-Phenyl-3-essigsäureäthylester-4-[*p*-Nitralin-azo]-5-pyrazolons auf diesen Körper der Mechanismus der Reactionswirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure festgestellt worden ist.



5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester und 2 g Phenylhydrazin werden in 40 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich ein dichter, gelber Krystallbrei ausgeschieden hat, der aus einem Gemenge der beiden isomeren Pyrazolone besteht. Da sich beide durch Krystallisation schlecht trennen lassen, so wurde eine mechanische Trennung vorgenommen, indem man den Brei mit 80-prozentigem Alkohol aufschlemmt. Der rothe, specifisch schwerere Körper setzt sich zu Boden, während der gelbe in dem in Bewegung gehaltenen Alkohol suspendirt bleibt und von jenem abgesunken werden kann.

1-Phenyl-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon, aus Eisessig umkristallisiert, kommt in feinen, gelben Nadeln heraus, welche bei 224° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in heissem Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, gut in Eisessig und Chloroform. Concentrierte Schwefelsäure und ebenso kalte verdünnte Natronlauge nehmen die Substanz leicht mit gelbrother Farbe auf; aus der alkalischen Lösung wird sie durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, ein Beweis, dass nicht Carboxyl-

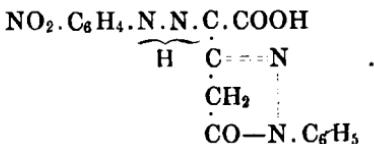
<sup>1)</sup> Diese Berichte 31 3128 [1898].

gruppen, sondern anderweitig saure Wasserstoffatome Natrium aufgenommen und mit ihm lockere Salze gebildet haben.

0.1195 g Sbst.: 0.2529 g CO<sub>2</sub>, 0.04864 g H<sub>2</sub>O. — 0.1371 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 57.72, H 4.30, N 17.62.  
Gef. » 57.71, » 4.52, » 17.95.

### 1-Phenyl-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäure-5-pyrazolon,



Versetzt man die dieser Säure entsprechende alkoholische Suspension des Esters mit überschüssigem Aetzalkali, so erfolgt beim Erwärmen glatte Lösung. Erhitzt man dann wenige Minuten zum Sieden, bezw. so lange, bis eine Probe, mit Kohlensäure übersättigt, keine organische Substanz ausfallen lässt, und fügt überschüssige verdünnte Salzsäure hinzu, so entsteht ein grünlicher Niederschlag, der aus heissem Eisessig in grünen, derben, kurzen Nadeln krystallisiert. Sie schmelzen bei  $205^{\circ}$  unter Zersetzung.

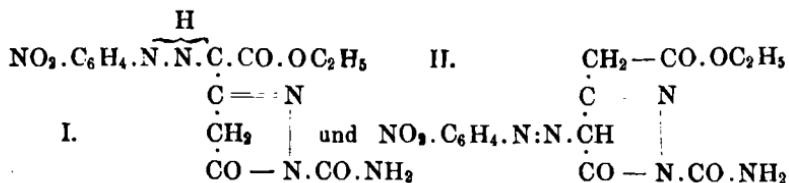
1-Phenyl-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäure-5-pyrazolon ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Soda und sehr verdünnter Natronlauge. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit gelber Farbe auf; Kaliumbichromat macht die Lösung rothbraun.

0.1077 g Sbst.: 19 ccm N ( $20^{\circ}$ , 734 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_5$ . Ber. N 19.07. Gef. N 19.38.

## Einwirkung von Semicarbazid auf [p-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure zwei isomere Pyrazolone, ein gelbes und ein rothes, entstehen, so sollten sich auch durch Semicarbazid unter Abspaltung von Wasser und Alkohol die Verbindungen



bilden. Nach Analogie jener Verbindungen müsste No. I gelb, No. II rothorange gefärbt sein. Es ist uns zunächst indessen nur gelungen, den gelben Körper, das

1-Carbamido-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon

zu fassen. Man stellt ihn dar, indem man 6 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester in 300 ccm Alkohol löst, 2 g Semicarbazid-chlorhydrat in 40 ccm Wasser hinzufügt und die Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei sich gelbe Krystallblättchen abscheiden. Wenn man sie heiss abfiltrirt und dann die Mutterlauge nochmals einige Zeit im Sieden erhält, so kann man eine zweite Portion des Condensationsproductes erhalten.

Die Gesammtausbeute an reiner Substanz beträgt 7 g.

1-Carbamido-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon schmilzt bei 214—215°, ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, leicht löslich aber in Aceton und siedendem Eisessig, aus welch' letzterem es am bestem umkristallisiert wird. Concentrirt Schwefelsäure nimmt die Substanz mit gelber Farbe auf, Bichromatzusatz macht die Lösung zeisiggrün.

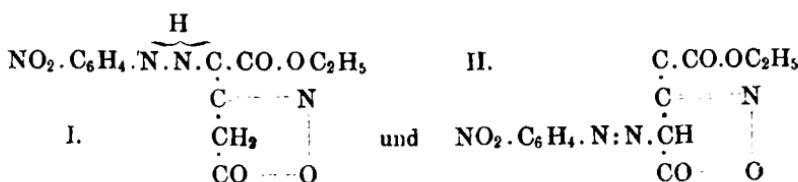
0.0975 g Sbst.: 0.1655 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O. — 0.0530 g Sbst.: 0.0990 g CO<sub>2</sub>, 0.0190 g H<sub>2</sub>O. — 0.0907 g Sbst: 19.5 ccm N (18°, 743 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 46.40, H 3.86, N 23.20.

Gef. » 46.28, 46.31, » 3.93, 3.98, » 23.13.

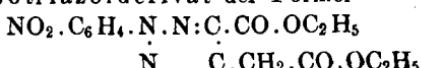
Einwirkung von Hydroxylamin auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Lässt man Hydroxylamin auf das Combinationsproduct von *p*-Nitrodiazoniumchlorid und Acetondicarbonsäureester einwirken, so muss als erstes Condensationsresultat das normale [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesteroxim entstehen, und aus ihm werden sich, den vorangehenden Fällen entsprechend, unter Alkobolaustritt die Isoxazolone:



bilden.

Wie bei der Einwirkung von Semicarbazid auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester nur das 1-Carbamido-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon gefasst werden konnte, so wurde auch hier aus dem Oxim nur das entsprechende 3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-isoxazolon gewonnen, neben einem Körper, der höchst wahrscheinlich als O-sotriazolderivat der Formel



anzusehen ist. Ueber ihn und analoge Verbindungen soll besonders berichtet werden.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesteroxim.

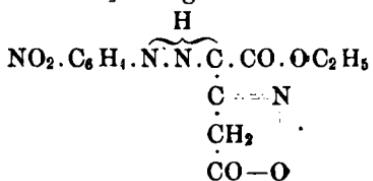
3 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, die Solution auf ca. 60° abgekühlt und nun die 20-procentige Lösung von 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach halbstündigem Stehen scheidet sich das Oxim in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 160° aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und gut löslich in siedendem Eisessig, wobei es indessen gerne in das Isoxazolon übergeht. Concentrirtre Schwefelsäure nimmt das Oxim mit gelber Farbe auf, Kaliumbichromatzusatz ändert die Nüance nicht wesentlich.

0.0908 g Sbst.: 0.1630 g CO<sub>2</sub>, 0.0410 g H<sub>2</sub>O. — 0.1265 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 741 mm). — 0.0945 g Sbst.: 13.4 ccm N (23.5°, 733 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 49.18, H 4.91, N 15.3.

Gef. » 48.95, » 5.01, » 15.15, 15.33.

3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-isoxazolon,



5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Flüssigkeit 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in wenig Wasser, hinzugegeben. Das Gemisch lässt man zwei Stunden lang am Rückflusskühler kochen, wobei sich das Isoxazolon in sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 162—163° schmelzen. Ausbeute 2 g.

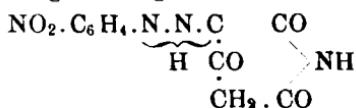
3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-isoxazolon ist in Wasser nur wenig, viel besser löslich aber in Aceton, Benzol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelbgrüner, von verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe aufgenommen. In letzterem Falle tritt schnell Verseifung ein, da durch Essigsäurezusatz nichts, wohl aber durch Salzsäure Fällung erfolgt.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 17.50. Gef. N 17.45.

Einwirkung von Ammoniak  
auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Kuppelungsproduct entstehen in reichlicher Menge ein rothbrauner und in Nebenreaction ein weisser, in schönen Nadeln vom Schmp. 296° krystallisirender Körper, über den wir uns besondere Untersuchung vorbehalten. Die-

dem ersten zukommende Bruttoformel  $C_{11}H_8O_5N_4$  dürfte unseren vorläufigen Untersuchungen zufolge in das Formelbild



aufzulösen sein, wonach die Verbindung als  $\beta$ -[*p*-Nitranilin-azo]- $\gamma$ -ketoglutarimid anzusehen wäre. Sie spaltet dieser Auffassung entsprechend beim Kochen mit Aetzalkalien Ammoniak ab und liefert unter geeigneten Bedingungen ein Hydrazon.

$\beta$ -[*p*-Nitranilin-azo]- $\gamma$ -keto-glutarimid.

5 g [p-Nitranilin -azo]-acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Fügt man 50 ccm concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu, so nimmt die Lösung sofort eine tief rothbraune Farbe an, und nach 2–3 Stdn. beginnt die Ausscheidung eines rothen Körpers. Nach eintägigem Stehen, oder wenn sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, trennt man ihn durch Absaugen von der Mutterlauge. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkalien und aus diesen Lösungen durch geringen Ueberschuss von Säure wieder fällbar. Aus Alkohol oder Essigsäure umkristallisiert, erhält man sie in feinen, orangegelben Nadeln, die in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin schwer oder unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf.

$C_{11}H_6O_5N_4$ . Ber. C 47.8, H 2.9, N 20.3,  
Gef. » 47.98, 47.37, » 2.87, 2.85, » 20.35, 20.4.

Das Phenylhydrazon der Verbindung  $C_{11}H_8O_5N_4$  entsteht, wenn man Letztere in Eisessig löst und die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzufügt. Erhitzt man die Flüssigkeit unter Rückfluss zum Sieden, so scheidet sich nach und nach ein krystallinischer, brauner Körper ab, dessen Menge beim Erkalten der Lösung zunimmt. Er schmilzt bei  $175^{\circ}$ , ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, so gut wie unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Von Natronlauge wird er orangegelb aufgenommen.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_6$ . Ber. N 22.9. Gef. N 22.65.

Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Combinationsprodukte von Diazoniumverbindungen und Acetondicarbonsäureester soll für sich untersucht werden, da neben den [Ar-azo]anhydroaceton-dicarbonsäuremonoäthylestern noch andere wohlcharakterisierte Verbindungen entstehen.