

Reactionserleichternde Wirkung eines Jodkaliumzusatzes wurde z. B. noch festgestellt bei der Umsetzung von β -Chlorpropionacetal mit Natriumcyanessigester, von Benzotrichlorid mit Natriumamylat, von *as.*-Dichloraceton mit essigsauerm Natrium¹⁾, also immer bei Reactionen, die ohne Zusatz verhältnissmässig träge verlaufen. Tritt die Umsetzung an sich leicht ein (2b, 3b), so bleibt das Alkalijodid ganz ohne Wirkung, sichtlich weil die Umsetzung damit dann die langsamere ist.

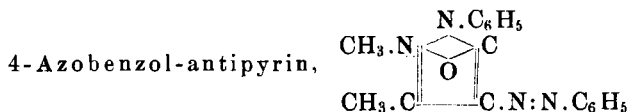
Meinen Assistenten, den Herren Dr. Schweitzer und Dr. Roth, danke ich für ihre eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen.

303. A. Michaelis und H. Schlecht: Ueber die Azobenzol-derivate des Antipyrins und Thiopyrins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Mai 1906.)

Während man in die 5- und 3-Pyrazolone den Azobenzolrest $\text{N:N.C}_6\text{H}_5$ durch directe Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid leicht in 4-Stellung einführen kann, ist sowohl das Antipyrin wie das Thiopyrin für diese Reaction nicht zugänglich. Es ist uns jedoch gelungen, aus dem Azobenzolpyrazolon die entsprechenden Pyrine leicht zu erhalten.



Das 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-pyrazolon (das früher auch als Hydrazon betrachtet wurde), lässt sich am 2-Stickstoffatom durch Erhitzen mit Jodmethyl nicht mehr methylieren. Wohl aber ist dies möglich unter Anwendung von Dimethylsulfat, das nach dem Vorgang von Ullmann jetzt so vielfach zur Methylierung benutzt wird. Zur Ausführung der Reaction wird das Azobenzolpyrazolon (5 g) mit einem Ueberschuss von Dimethylsulfat (15–20 g) auf der directen Flamme erhitzt, bis das bald auftretende Schäumen beendet ist, das Product nach dem Erkalten in Wasser gegossen und das Ganze so lange erwärmt, bis alles klar gelöst ist. Auf Zusatz von Alkali scheidet sich dann das Antipyrinderivat als röthlicher Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Verbindung lässt

¹⁾ Ueber diese drei Versuche wird besonders berichtet werden.

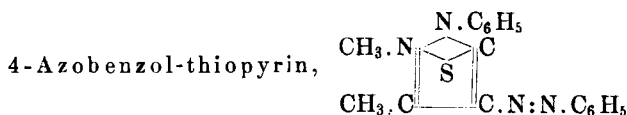
sich auch aus dem unten beschriebenen Chlormethylat des Phenylmethylazobenzolchlorpyrazols durch Erhitzen einer wässrigen Lösung desselben mit Silberoxyd erhalten.

0.1258 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{17}H_{16}N_4O$. Ber. N 19.20. Gef. N 19.44.

Das 4-Azobenzol-antipyrin bildet rothgelbe Blättchen, die bei 174° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether fast nicht löslich sind. In Salzsäure ist es ebenfalls leicht und zwar mit tiefrother Farbe löslich. Im Unterschied gegen das Azobenzolpyrazolon ist es unlöslich in Natronlauge.

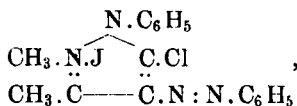
Die leichte Bildung dieses Azoantipyrins aus dem Phenylmethylazobenzolpyrazolon beweist auf's deutlichste die Azonatur der letzteren Verbindung.



Zur Darstellung dieses Pyrins ist das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols nöthig, das man über das entsprechende Jodmethylat gewinnt. Es wird zu diesem Zweck das genannte, von Michaelis und Leonhard¹⁾ zuerst dargestellte Chlorpyrazol mit einem Ueberschuss von Dimethylsulfat bis zur eintretenden Reaction erwärmt, das ölige Product nach dem Erkalten in nicht zu viel Wasser gegossen und das Ganze bis zur völligen Lösung des am Boden befindlichen Oels erhitzt. Man neutralisirt dann nahezu mit Natriumcarbonat und setzt eine concentrirte Lösung von Jodkalium hinzu.

Es scheidet sich darauf nach kurzer Zeit das Jodmethylat als gelber Niederschlag aus, der abgesogen und aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das so erhaltene Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-chlorpyrazols,



krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die bei 170° schmelzen.

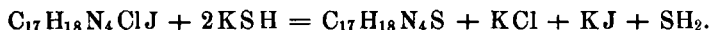
0.2029 g Sbst.: 0.1084 g AgJ.

$C_{17}H_{16}N_4ClJ$. Ber. J 28.9. Gef. J 28.8.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3597 [1903].

Das entsprechende Chlormethylat erhält man durch Kochen der alkoholisch-wässrigen Lösung des Jodmethylates mit einem Ueberschuss von Chlorsilber und Verdampfen des Filtrats in rothgelben Krystallen, die bei 164° schmelzen.

Versetzt man eine wässrige Lösung dieser Verbindung mit einer eben solchen von Kaliumsulfhydrat, so entsteht ein rother Niederschlag, der das Azobenzolthiopyrin darstellt:



Dasselbe wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

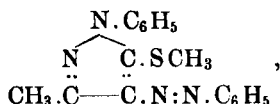
0.1721 g Sbst.: 0.1291 g BaSO₄. — 0.2075 g Sbst.: 32.39 ccm N (16°, 756 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}$. Ber. S 10.67, N 18.22.

Gef. » 10.30, » 18.34.

Das 4-Azobenzol-thiopyrin bildet dicke, dunkelrothe Krystalle, die bei 216° schmelzen und in Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Es bildet mit Säuren tief dunkelroth gefärbte Salze, die leicht Säure verlieren.

Das mit diesem Thiopyrin isomere Pseudothiopyrin oder das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethyl-4-azobenzol-pyrazol,



wurde bereits früher von Michaelis und Leonhard¹⁾ dargestellt; es schmilzt schon bei 63° und ist von der jetzt beschriebenen Verbindung völlig verschieden.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieses Gebietes vor.

304. R. Scholl und B. Nyberg: Ueber Mercuri-*aci*-Nitroessigesteranhydrid.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Die Entdeckung der Mercuri-*aci*-Nitrophenolanhydride durch Hantzsch und Auld²⁾ giebt uns Veranlassung, über ein entsprechendes Salz der aliphatischen Reihe zu berichten, das uns bei Versuchen zur Umwandlung von Nitroessigester in Oxalesternitriloxyd, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNO}^3)$, in die Hände gekommen ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 338, 196.

²⁾ Diese Berichte 39, 1105 [1906].

³⁾ Scholl und Schöfer, diese Berichte 34, 876 [1901].