

grösserer Menge zu beschaffen sind, so dürften das Dibromheptan und das Dibromhexan (von denen das Letztere übrigens auch aus Bromphenoxypropan, Br.[CH₂]₃.OC₆H₅, über das Diphenoxylhexan nach Hamonet¹⁾ wohl nicht schwer zu erhalten wäre) in die Reihe der verhältnismässig leicht zugänglichen Verbindungen gerückt sein. In der Reihe der aliphatischen Dibromide — vom Methylen- bis zum Heptamethylen-Dibromid — ist demnach nur noch ein einziges vorhanden, dessen Darstellung erhebliche Schwierigkeiten bietet: es ist dies das Tetramethylendibromid, Br.[CH₂]₄.Br. Durch Anwendung der so glatten Imidbromid-Spaltungsmethode hoffen wir demnächst auch für die Synthese dieses noch fehlenden Gliedes einen leicht gangbaren Weg zu finden.

Frankfurt a/M., Mai 1906.

311. A. Eibner und O. Laue: Ueber gemischte Azoverbindungen. II

[Mittheilung aus dem organisch-chem. Laborat. d. techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 25. Mai 1906.)

1. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-azobenzol. Die Resultate der ersten Mittheilung des Einen von uns²⁾ zur Frage der Constitution dieser Verbindung wurden inzwischen ergänzt, und es ist hierüber Folgendes nachzutragen:

a) Einwirkung von Brom auf 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-azobenzol: die in Chloroformlösung erhaltenen dunkelbraunrothen, prismatischen Krystalle geben an der Luft Brom ab und zeigen das Verhalten der typischen Perbromide:

0.1736 g Sbst.: 0.2576 g AgBr. — 0.1954 g Sbst.: 0.2899 g AgBr.
C₁₆H₁₂N₄OBr₆. Ber. Br 63.48. Gef. Br 63.24, 63.10.

Nach Behandlung des Perbromids mit Ammoniak etc. hinterbleibt eine bromhaltige Substanz, die durch Alkoholat nicht entbromt wird; aus Aether-Chloroform feine orangerothe, verfilzte Nadeln, Schmp. 227°, bildend.

0.1595 g Sbst.: 0.1382 g AgBr. — 0.1425 g Sbst. 0.1220 g AgBr.
C₁₆H₁₂N₄OBr₂. Ber. Br 36.69. Gef. Br 36.87, 36.42.

Letztere Verbindung ist also Dibrom-pyrazolon-azobenzol. Es wurden an das Pyrazolonazobenzol 4 Brom addirt und 2 Brom durch Substitution aufgenommen. Die Orte der Bromatome im Dibromid

¹⁾ Compt. rend. 136, 96, 244 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 2687 [1903].

ergeben sich aus Folgendem: a) Es bildet mit Natronlauge, besser mit Alkoholat, eine goldgelbe, krystallinische, durch Wasser unter Bildung von Alkali zerlegbare Natriumverbindung¹⁾:

0.8624 g Sbst.: 0.1339 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₁N₄OBr₂Na. Ber. Na 5.02. Gef. Na 5.09.

b) Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Eisessig erhält man Dibrom-rubazonsäure; aus Eisessig rothe, verfilzte Nadeln bildend, Schmp. über 300°.

0.1383 g Sbst.: 0.1008 g AgBr. — 0.1725 g Sbst.: 0.1245 g AgBr.

C₂₀H₁₅N₅O₉Br₂. Ber. Br 30.95. Gef. Br 30.86, 30.71.

Da nach Knorr Rubazonsäure aus je einem Mol. intermediär gebildetem Amino- bzw. Keto-Pyrazolon entsteht, so hat obige Dibromrubazonsäure in jedem Benzolkern ein Atom Brom, d. h. im Dibromid des Pyrazolons befindet sich das eine Bromatom im Phenylkern des Pyrazols. Als Nebenproduct der Reduction trat *p*-Brom-anilin auf (Schmp. 63°). Das zweite Bromatom im Dibromid befindet sich also im Phenylkern der Azogruppe. Dass der Methinwasserstoff im Dibromid unersetzt ist, ergab schon das Verhalten der Verbindung gegen Alkali.

Bezüglich des diagnostischen Werthes der Perbromidbildung beim Pyrazolonazobenzol ist Folgendes zu sagen: Perbromidbildung bei Azoverbindungen wurde zuerst von Werigo²⁾ am Azobenzol festgestellt. Er fand, dass Vermeidung höherer Temperatur die Bildung von Substitution fast ganz zurücktreten lässt. Hiermit ist die Annahme von Nietzki, wonach Azobenzol chinoïde Structur hat, kaum vereinbar³⁾. Da andererseits zwar Phenylhydrazin ein Perbromid liefert, nicht aber einfache Hydrazone, wie Benzalphenylhydrazone, und ferner weder Pyrazolone noch Brompyrazolon Perbromide bilden, so muss die Fähigkeit der Knorr'schen Verbindung, ein Perbromid zu liefern, auf dem Vorhandensein einer Azogruppe in demselben beruhen⁴⁾.

¹⁾ Die Bildung dieser Natriumverbindung war früher wegen ihrer Schwerlöslichkeit übersehen worden. Diese Berichte 36, 2691 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 135, 178 [1865]; 165, 189 [1873].

³⁾ Am *p*-Brombenzolazopropenyl beobachtete Freer ebenfalls Perbromidbildung. Diese Berichte 30, 736 [1897].

⁴⁾ A. Michaelis, welcher die Knorr'sche Verbindung ebenfalls als Azoverbindung auffasst, stellte daraus das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-derivat dar und bewies hierdurch, dass Erstere eine Azoverbindung ist. Nach dem Obigen war es uns erwünscht, zu ermitteln, ob das von Michaelis und Leonhard, diese Berichte 36, 3597 [1903], durch Reduction des Chlorderivates erhaltene 1-Phenyl-3-methylpyrazolazobenzol ein Perbromid liefere. Wir erhielten aus Chloroformlösung ein braunrothes, aufangs öliges, im Exsiccator langsam zu einer strahligen Masse erstarrendes Product, das alle Reactionen der Perbromide gab.

Die in letzter Abhandlung vorgeschlagene Beweisführung für die angenommene Constitution der Verbindung von Knorr durch Combination am Methylen monosubstituirter Pyrazole mit Diazobenzol und Vergleich der ev. erhältlichen Kuppelungsproducte mit den betr. Derivaten des Pyrazolonazobenzols war nicht durchführbar, da Mononitro-Amino- und -Brom-Pyrazolon nicht in gedachtem Sinne reagiren. Erstere bleibt überhaupt unverändert¹⁾; das Aminopyrazolon ging theilweise in Rubazonsäure über, und Brompyrazolon bildet mit Diazobenzol, wie weiter unten näher auszuführen, Pyrazolonazobenzol. Hieraus folgt rücksichtlich des Verhaltens der Verbindung von Knorr selbst gegen Brom und besonders ihres Bromides gegen Alkalien, sowie der Indifferenz beider gegen Diazobenzol einerseits, dass der zweite Wasserstoff des Methylen im Pyrazolon nach Eintritt eines Substituenten gegen Substitution unempfindlich wird, und andererseits, dass er im Pyrazolonazobenzol sich an derselben Stelle befinden muss, wie im Pyrazolon, d. h., dass er nicht zur Ausbildung einer Hydrazongruppe diente. Es ist sonach auch verständlich, dass wir aus Monobrom-pyrazolon von Knorr (Schmp. 129°) und Diazobenzol in schwach alkalischer Lösung unter Elimination des Broms Phenyl-methyl-pyrazolon-azobenzol vom Schmp. 155° erhielten:

0.1767 g Sbst.: 31.2 ccm N (19°, 725 mm). — 0.1516 g Sbst.: 27.2 ccm N (19°, 724 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O$. Ber. N 20.1. Gef. N 19.4, 19.6.

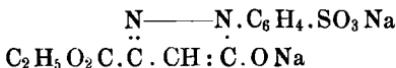
Auch durch Einwirkung von Brom auf trockenes Pyrazolonazobenzolnatrium in Chloroform bildete sich nur das Dibromid vom Schmp. 227°. Es zeigt also auch diese Reaction, dass das Pyrazolonazobenzol nur in den Säuretypus überzugehen, sich jedoch nicht in ein Hydrazon zu verwandeln vermag, und es muss daher bei allen Bildungsarten desselben aus Phenylhydrazin als dem einen Componenten intermediäre Umlagerung zur Azogruppe angenommen werden. Es wäre ferner zu untersuchen, in welchen weiteren Fällen gemischte Azoverbindungen heute noch zu Unrecht als Hydrazone bezeichnet werden.

2. Tartrazin. Bekanntlich wird dieser Farbstoff noch heutzutage vielfach als Hydrazon aufgefasst, obwohl u. a. seine Bildung durch Einwirkung von Oxalessigester auf Phenylhydrazin und Kuppelung des entstandenen Pyrazolons mit Diazoniumsulfosäure schon auf seine Azostructur hinweist, und obwohl schon im Jahre 1887 R. Meyer²⁾

¹⁾ Nach Privatmittheilung des Hrn. Prof. Knorr ist das sog. Nitropyrazolon eine Isonitrooverbindung und kann daher nicht kuppeln.

²⁾ Chem.-Ztg. 1887, 836.

sich in letzterem Sinne aussprach, und später Bernthsen¹⁾ darauf hinwies, dass er ganz den Charakter der Azofarbstoffe hat. Formulirt man das Dinatriumsalz der Tartrazinogensäure von Anschütz²⁾ in der Schreibweise nach Hantzsch:



und berücksichtigt, dass in Pyrazolonen, wie wir sahen, nur eines der Methylenwasserstoffe reagiert, so ist ersichtlich, dass Diazoniumchlorid auf dieses Salz nur unter Bildung einer Azoverbindung einwirken kann.

a) **Bromirung.** Ueber die Azostructur des Tartrazins konnte u. a. die Einwirkung von Brom Aufschluss geben. Zu den Versuchen wurde zunächst das Reactionsproduct aus dioxyweinsaurem Natrium und Phenylhydrazinsalz (Schmp. 232°) verwendet, das zur Zeit noch zumeist als Phenylhydrazin-ketopyrazolone-carbonsäure bezeichnet wird. Das in Chloroformlösung erhaltene Derivat ist jedoch kein Perbromid. Aus Eisessig kurze, goldgelbe Nadeln, Schmp. 258°.

0.1451 g Sbst.: 0.0706 g AgBr. — 0.1468 g Sbst.: 0.0709 g AgBr.
 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 20.67. Gef. Br 20.70, 20.55.

Es wurde also ein Wasserstoff substituiert. Die Nichtbildung eines Perbromids konnte durch die Carboxylgruppe verursacht sein. Diese wurde daher nach Knorr³⁾ durch Ueberschmelzen entfernt. Die erhaltene, bisher Phenylhydrazin-ketopyrazolone genannte Verbindung (Schmp. 150°) löst sich leicht in Natronlauge, was ganz entschieden auf ihre Azostructur hinweist, und liefert in Chloroformlösung ein in derben, verwachsenen, dunkelrothbraunen Prismen kry stallisirendes Derivat, das an der Luft Brom abgibt und alle Reaktionen eines typischen Perbromids zeigt. Die Bromgehalte der verschiedenen erhaltenen Producte sind nicht übereinstimmend:

I. 0.1272 g Sbst.: 0.1414 g AgBr. — II. 0.1162 g Sbst.: 0.1502 g AgBr.
 I. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OBr}_3$. Ber. Br 47.71. Gef. Br 47.64.
 II. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OBr}_4$. Ber. Br 54.89. Gef. Br 55.00.

Nach Entfernung des dreiwerthigen Broms erhält man ein aus Chloroform kleine, derbe Krystalle bildendes, in Natronlauge lösliches Bromderivat (Schmp. 224°).

0.1243 g Sbst.: 0.0689 g AgBr.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{OBr}$. Ber. Br 23.32. Gef. Br 23.57.

b) **Reduction.** Mit Zinkstaub und Eisessig liefert Tartrazin nach Anschütz neben Sulfanilsäure die Amino-tartrazinogensäure, ein

¹⁾ Diese Berichte 21, 743 [1888]; Chem.-Ztg. 1898, 456.

²⁾ Ann. d. Chem. 294, 219 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 21, 1204 [1888].

Analogon des Aminopyrazolons von Knorr. Wir beobachteten bei Reduction der »Phenylhydrazinketopyrazoloncarbonsäure« neben Anilin die Bildung einer in verfilzten Nadeln krystallisirenden, violett-rothen Verbindung (Schmp. über 300°), die sehr an Rubazonsäure erinnert und schon von Bernthsen¹⁾ beobachtet ist. Die Reduction des Bromproductes vom Schmp. 258° lieferte neben *p*-Bromanilin (Schmp. 63°) eine mit der obigen identische, violette Verbindung, die als Rubazon-carbonsäure bezeichnet werden muss. Also wird auch bei der Bromirung der Muttersubstanz des Tartrazins nicht der Methinwasserstoff, sondern Wasserstoff des Benzolkerns der Azogruppe substituiert. Die angeführten Reactionen deuten mit Bestimmtheit darauf hin, dass diese Verbindung Azostructur besitzt, also Keto-phenyl-pyrazolon-azobenzol ist, und es scheint somit kaum ein Grund mehr gegen die Anschauung von Bernthsen und R. Meyer zu bestehen, wonach Tartrazin ein Azofarbstoff ist. Ein letzter Beweis hierfür liegt

c) in dem Verhalten der Keto-phenyl-pyrazolon-azocarbonsäure gegen Alkali. Mit überschüssiger Natronlauge, besser Alkoholat, entsteht ein goldgelbes, krystallinisches Salz:

0.1580 g Sbst.: 0.0625 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₀N₄O₃Na₂. Ber. Na 13.07. Gef. Na 12.81.

Diese Dinatriumverbindung wird beim Befeuchten mit Wasser sofort orangeroth; das Wasser enthält dann freies Alkali. Hieraus geht hervor, dass das eine Atom Natrium nicht an Carboxyl gebunden ist. Die obige Erscheinung ist völlig analog jener beim Befeuchten des Pyrazolazobenzolnatriums mit Wasser und kann keine andere Ursache haben als diese, nämlich Dissociation unter Rückbildung des Säuretypus. In viel Wasser löst sich die gelbe Verbindung mit der Farbe des Bichromates. Kurzes Einleiten von Kohlensäure in die concentrirte Lösung führt zur Ausscheidung eines orangerothen Prismen krystallisirenden Natriumsalzes:

0.2862 g Sbst.: 0.0579 g Na₂SO₄. — 0.3558 g Sbst.: 0.0684 g Na₂SO₄.

C₁₆H₁₁N₄O₃Na. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.4, 6.2.

Diese orangerothe Natriumverbindung enthält also ein Atom Natrium und kann nach seinen Eigenschaften nur ein carbonsaures Salz sein. Mit Salzsäure wird daraus die freie Säure vom Schmp. 232° erhalten. Die Ketophenylpyrazolonazocarbonsäure ist also gleichzeitig Carbonsäure und Pseudosäure und kann daher nur eine Azoverbindung sein.

3. Cyclopentadien-azobenzol. Wie der Eine von uns berichtete²⁾, bildet das Cyclopentadien mit Diazoniumchlorid bei Gegen-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1898, 457.

²⁾ Diese Berichte 36, 2692 [1903].

wart von essigsaurem Natrium eine aus Aceton in braunen Blättchen (Schmp. 130°) krystallisirende Verbindung von der empirischen Zusammensetzung eines Cyclopentadienazobenzols.

0.1310 g Sbst.: 20.2 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.83.

Sie liefert mit Brom in Chloroform dunkelbraune Krystalle, die an der Luft Brom abgeben und mit Ammoniak Stickstoff entwickeln. Die sodann zurückbleibende Verbindung ist bromhaltig und schmilzt bei 232°. Weitere Untersuchung des bisher nur in geringen Ausbeuten erhältlichen Cyclopentadienazobenzols ist im Gange. Bisherige Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass auch beim Cyclopentadien der zweite Methylenwasserstoff unsubstituierbar ist.

4. Chinophthalon und Diazobenzol. Die schon vor einigen Jahren angestellten Untersuchungen über diesen Gegenstand, welche in der Folge die obigen veranlassten, zeigten, dass das Methinwasserstoffatom des Chinophthalons gegen Diazobenzol nicht reactionsfähig ist. Die betreffenden Versuche wurden mit freiem Chinophthalon und Diazoniumchlorid in essigsaurer Lösung, dann mit Chinophthalon-natrium und Diazoniumchlorid und endlich mit Bromchinophthalon und Diazobenzolkalium angestellt. In allen Fällen blieb der Farbstoff unverändert. Die Bildung von braunen Nebenproducten, welche besonders bei der alkalischen Condensation auftrat, ist auf Zersetzung des Diazobenzols zurückzuführen.

Auch hieraus geht indirect hervor, dass die Bildung von Hydrazonen bei der Einwirkung von Diazobenzol auf in ringförmigen Verbindungen befindliche Methylengruppen unwahrscheinlich ist.

312. C. Bülow und C. Schmid: Chinoide Benzo-pyranolderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Während bei der Condensation von 2.3.4-Trimethoxybenzoyl-aceton mit Resorcin¹⁾ und Pyrogallol²⁾ die Reaction in der Weise verläuft, dass am Benzolring des gebildeten Benzopyranolkerns in 7- bzw. in 7- und 8 Stellung Hydroxylgruppen hängen — nachweisbar durch Acetylierung oder Benzoylierung — ist es uns trotz vieler Mühe nicht gelungen, das Kuppelungsproduct aus Phloroglucin und

¹⁾ Bülow und Schmid, diese Berichte 39, 214 [1906].

²⁾ Dieselben, diese Berichte 39, 850 [1906].