

**543. Carl Bülow: Über Azoverbindungen
der Bis-[1.3-Ketocarbonsäureester]-oxalsäuredihydrazone.**

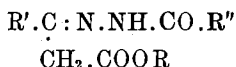
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1907.)

Hydrazin, Phenylhydrazin und seine Homologen liefern mit Acetessigester unbeständige Hydrazone, die durch intramolekulare Alkoholabspaltung außerordentlich leicht in Pyrazolonderivate übergehen. In dieser Eigenschaft ist wohl der Grund zu suchen, weshalb man Abkömmlinge solcher labilen Kombinationen noch nicht dargestellt hat.

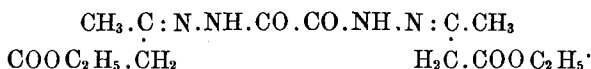
Wendet man an Stelle jener Basen Acylhydrazine an, so erhält man Hydrazone, die so beständig sind, daß Curtius sogar von ihnen aussagt: sie ließen sich »auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat überführen«. Sein Untersuchungsergebnis hat keine Gültigkeit für das von Bülow und Lobeck¹⁾ kürzlich bearbeitete Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon]. In dieser Verbindung liegt ein Körper vor, der nicht nur geeignet erscheint, die Eigenschaften der Methylen-Gruppe selbst, sondern auch die Kondensierbarkeit seiner methylen-substituierten Derivate zu heterocyclischen Fünfringen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Ich habe mich zunächst mit der Frage beschäftigt, wie sich die einfache Atomgruppierung



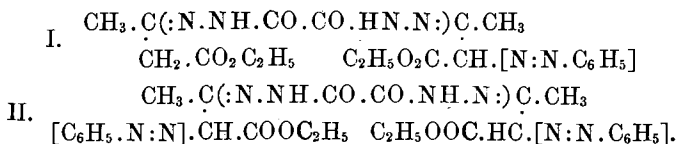
in essigsaurer Lösung gegen Diazoniumchlorid verhält und gefunden, daß in glatter Weise *o*-Azoacylhydrazone entstehen. Daraus ist zu folgern, daß in einer offenen Kette das zwischen einer Carboäthoxyl- und einer Acylhydrazongruppe stehende Methylen dieselbe Reaktionsfähigkeit zeigt wie bei den aliphatischen 1.3-Ketosäureestern oder den 1.3-dialkylsubstituierten Pyrazolonen.

Etwas komplizierter liegt der Fall, wenn man bei diesen Untersuchungen nicht die Acetessigesterkombinationen von Hydraziden der Monocarbonsäuren anwendet, sondern diejenigen der Dicarbonsäuren, z. B. das obengenannte Hydrazon von der Zusammensetzung:



¹⁾ Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 708 [1907].

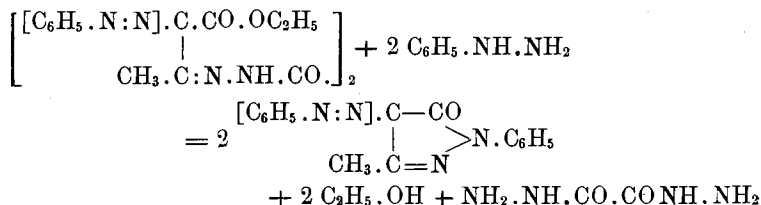
Man ersieht aus der Formel: Ist die Kombinationsmöglichkeit überhaupt erwiesen, so kann die Vereinigung des »Komponenten«¹⁾ mit der Diazoverbindung nicht nur äquimolekular vor sich gehen, sondern auch so, daß zwei Moleküle der letzteren mit einem Molekül des Hydrazons zusammentreten zu den 1.2-Azohydrazonen:



Das [Anilin-azo-acetessigester](acetessigester)-oxalsäuredihydrazon (I) bildet sich nur dann, wenn man die Kuppelung in so verdünnt wäßrig-alkoholischer Lösung vor sich gehen läßt, daß das Kombinationsprodukt sich sofort ausscheiden kann. Nimmt man dagegen eine so große Menge Weingeist, daß seine Fällung nicht erfolgt, so ist die bei weitem überwiegende Masse der schwerlöslichen neuen Verbindung das Bis-[anilin-azo-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon (II), selbst dann, wenn man äquimolekulare Quantitäten Diazoniumsalz und Dihydrazon anwandte.

Am einfachsten und in ergiebigster Ausbeute stellt man das Präparat II dar, wenn man den umgekehrten Weg einschlägt: zuerst aus Diazobenzol und Acetessigester [Anilin-azo]-acetessigester gewinnt und dieses in alkoholischer Lösung mit Oxalsäuredihydrazid zusammenlegt.

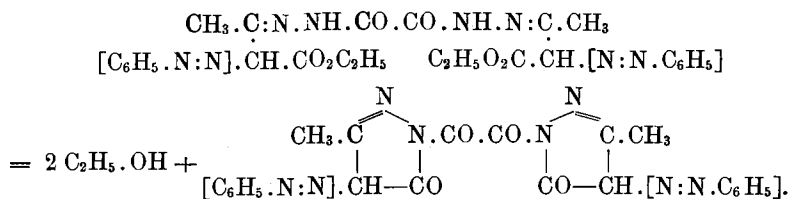
Während das Bis-[acetessigester]-oxalsäuredihydrazon eine verhältnismäßig lockere Molekularbindung zeigt, da es bereits durch Kochen mit Wasser in seine Komponenten zerfällt, ist in vollem Gegensatz dazu das Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon [in sich weit fester gefügt. Nur in seinem Verhalten gegen Phenylhydrazin gleicht es ganz dem ersten. Kocht man seine eisessigsäure Lösung mit der bimolekularen Menge der Base, so entsteht in quantitativer Ausbeute das bei 155—156° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon der Gleichung:



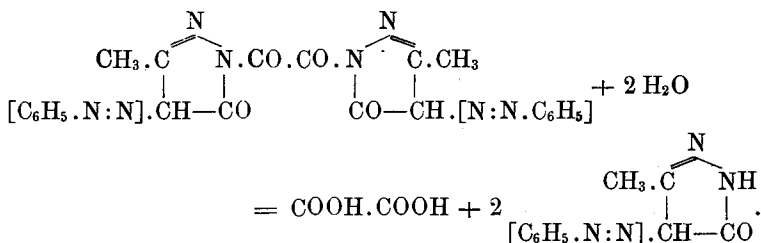
gemäß.

¹⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe.

Erhitzt man das Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-dihydrazon etwa 15 Minuten auf 225°, so zerfällt es ziemlich glatt — indem sich nur geringe Mengen einer rotbraunen Schmiere bilden — unter Alkoholabspaltung in 1.1-Oxalyl-bis-[3-methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolon, das erste Glied einer neuen Reihe von Pyrazolon-derivaten:



Seine Zusammensetzung ermittelten wir außer durch Elementaranalyse auch durch Aufspaltung mittels Kalilauge oder Pyridin, wobei wir neben dem von v. Rothenburg bereits aus Diazoniumchlorid und 3-Methyl-5-pyrazolon gewonnenen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon auch Oxalsäure in Form ihres Calciumsalzes zu isolieren vermochten. Der Reaktionsverlauf entspricht also der Gleichung:



Diese Abhandlung gibt mir Anlaß, mich mit einem Artikel der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller¹⁾ zu befassen, in welchem sie sich mit zwei²⁾ meiner Arbeiten beschäftigen. Über den ersten Teil ihrer Polemik werde ich mich bei anderer Gelegenheit aussprechen können.

Zunächst stellen die Herren die Behauptung auf (l. c. S. 1474—1475): »Die unter Leitung von Curtius ausgeführte Arbeit von Schöfer und Schwann umfaßt 16 Druckseiten, diejenige von Bülow und Lobeck 11. Demnach hat es den Anschein (!), als ob es sich um eine recht beträchtliche Vervollständigung handle. Die nähere Betrachtung führt zu einem anderen Ergebnis«. Dazu bemerke ich:

¹⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1470 [1907].

²⁾ Bülow, diese Berichte **39**, 4106 [1906].

³⁾ Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 707 [1907].

Schon die beiden angegebenen Seitenzahlen sind unrichtig; außerdem aber hätten die Herren, um nicht falsche Anschauungen zu erwecken, hinzufügen sollen, daß sich unsere Publikation durchaus nicht mit dem gesamten wesentlichen Inhalt ihrer vor 12 Jahren veröffentlichten 17 Seiten beschäftigt ¹⁾, sondern — und selbst da nur völlig nebenbei — mit den vier folgenden, negierenden Zeilen der Verfasser: »Durch Einwirkung von Malonhydrazid auf Acetessigester konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden (l. c. S. 190)« und »Acetessigester gab beim Erhitzen mit Succinhydrazid kein einheitliches Produkt (l. c. S. 193)«.

Lediglich hierzu bemerkten wir in unserer Arbeit (l. c. S. 708): »Diese ergebnislosen Versuche dürften wohl die Ursache gewesen sein, daß das in derselben Arbeit von Curtius, Schöfer und Schwann S. 194 beschriebene Oxalsäuredihydrazid nicht mehr auf sein Verhalten gegen acetessigsäures Äthyl untersucht worden ist.« Diese Lücke füllten wir aus, indem wir das bis dahin völlig unbekannte Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon] herstellten und insbesondere über seine Zersetzungsprodukte eine 12 Seiten lange Experimentaluntersuchung veröffentlichten. Sie hat mit der von Curtius, Darapsky und Müller herangezogenen Arbeit von Schöfer und Schwann in ihrem ganzen Inhalt und Wesen nichts weiter gemein, als daß wir das von ihnen vor 15 Jahren (Dissert. 1892) gewonnene Oxalsäuredihydrazid als Ausgangsmaterial benutzten.

Diese Tatsachen dürften genügen zur Erläuterung und Klärung der anfangs citierten Sätze der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller.

Des weiteren wird von ihnen zu unserer Aufspaltung des Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazons], wonach als Endprodukte der Reaktion cyclisches Oxalhydrazid, Alkohol und das Pyrazolonderivat, $C_8H_8O_2N_2$ entstehen, bemerkt: »Daß diese Beobachtung neues kaum (!) enthält«, da Curtius bereits im Journ. für prakt. Chem. **50**, 284 [1894] die Zerlegung der Hydrazide zweibasischer Säuren (!) besprochen habe. Außer der, jedem unbefangenen Chemiker sofort ins Auge fallenden erheblichen Differenz der Ausgangsmaterialien, ist aber noch weiterhin zu berücksichtigen, daß bei seiner Untersuchung des Dicarbonsäuredihydrazids Curtius und seine Mitarbeiter selber die Frage noch garnicht entschieden haben, ob dabei »Hydrazioxaly« oder »Dioxalsäurehydrazid« entstanden ist; denn sie gewinnen durch Einwirkung von salpetriger Säure (!) oder von Quecksilber-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. **51**, 180—196 [1895].

oxyd (!) auf Oxalhydrazid (!) ein Produkt, dessen überhaupt nicht mitgeteilte Analysen »nur annähernd auf die Formeln $\begin{array}{c} \text{CO—NH} \\ \text{CO—NH} \end{array}$ bzw.

$\begin{array}{c} \text{CO—NH—NH—CO} \\ \text{CO—NH—NH—CO} \end{array}$ stimmen«. (Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 195.)

Da die Frage der Zersetzung des Oxalsäuredihydrazids demgemäß in rein wissenschaftlich-chemischem Sinne noch nicht erledigt ist, so haben wir es mit Recht »unterlassen, auf diese naheliegende (!) Analogie hinzuweisen.«

Unsere bei erhöhter Temperatur, auf trockenem Wege durchgeführte Reaktion, wobei wir, von dem Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon] (!) ausgehend, einen »hochschmelzenden«, äußerst schwer verbrennlichen Körper erhielten, hat mit den von Curtius erwähnten Gewinnungsarten garnichts zu tun. Es ließ sich keineswegs mit irgend welcher Sicherheit voraussagen, welche Reaktionsprodukte entstehen würden. Wenn wir unsere »hochschmelzende Substanz« als »cyclisches Oxalsäurehydrazid« bezeichnen, so geschah es, weil wir, unter Anwendung teilweise neuer Methoden, als seine alleinigen Spaltkörper Oxalsäure, die Curtius experimentell »nicht nachweisen konnte« (Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 224) und Hydrazin auffanden. Das nennen die Herren »eine nochmals entdeckte Spaltung!«

Von wesentlichster Bedeutung war für uns aber die Führung des Beweises, daß die Behauptung des Hrn. Curtius, wonach »die Kondensationsprodukte von β -Ketonsäureestern mit primären Säurehydraziden auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden konnten« (Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 284) unhaltbar geworden ist; denn es entsteht bei der Aufspaltung unseres Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazons] tatsächlich ein Pyrazolonderivat. Curtius hatte es in Händen, ermittelte seine Zusammensetzung aber nicht (l. c. S. 310). Als »einfachen Grund (!)« dafür geben Curtius, Darapsky und Müller an, daß die sofort von uns erkannten Schwierigkeiten bei der Elementaranalyse für ihren Mißerfolg maßgebend gewesen seien, ohne zu bedenken, daß der Fortschritt in der Erkenntnis gerade auf der Überwindung entgegenstehender Hindernisse beruht.

Ber. 40, S. 1477 schreiben die Herren dann weiter: »Um so ausführlicher verbreitet sich Bülow über sämtliche, bis jetzt von Curtius und seinen Schülern dargestellte Kondensationsprodukte primärer Säurehydrazide mit Acetessigester« usw. Diese Bemerkung bezieht sich auf meine Literaturzusammenstellung unter dem Strich, wodurch ich den Beweis erbringe, daß Curtius sich mit der Zer-

setzung der erwähnten Hydrazone auf pyrogenem Wege überhaupt noch nicht eingehender beschäftigt hat, weil, seiner Meinung nach, »zu einem näheren Studium ihrer Umwandlungen um so weniger Anlaß war, als hierbei kaum etwas neues zu erwarten war.«

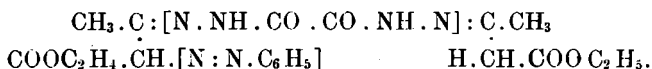
Diese Anschauung dürfte, außer durch unsere erste Publikation, auch durch die vorliegende Abhandlung und andere, noch folgende widerlegt werden. Einen anderen Vorwurf der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller, daß wir die Arbeiten des Hrn. L. Wolff (diese Berichte **37**, 2830 [1904] und **38**, 3037 [1905]) über den bei 247° schmelzenden Körper nicht erwähnt haben, erkennen wir an unter dem Ausdrucke lebhaften Bedauerns.

Seine Beobachtung kann uns aber nur als ein sehr willkommener, bestätigender Beitrag zu der von uns aufgestellten Zersetzungsgleichung des Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazons] sein, da wir aus dessen, von uns quantitativ ergründeten Spaltungsprozeß folgern mußten, daß, als ein unter den obwaltenden Versuchsbedingungen (225°) nicht faßbares Zwischenprodukt der pyrogenen Aufspaltung, das (Wolffsche) Azin des Acetessigesters entstehen müsse.

Experimenteller Teil

(unter Mitwirkung von Martin Lobeck).

[Anilin-azo-acetessigester]-(acetessigester)-oxalsäuredihydrazon,



Man läßt eine aus 2.7 g Anilin, 10 g »reiner Salzsäure« und 10.9 ccm einer rund 20-prozentigen Natriumnitritlösung hergestellte, möglichst konzentrierte Diazoniumchloridsolution langsam einlaufen in eine Lösung von 5 g Bis-[acetessigester]-oxalsäuredihydrazon in 100 ccm Weingeist, zu welcher die $2\frac{1}{2}$ Molekülen entsprechende Menge Natriumacetatlösung bei niedrigerer Temperatur hinzugefügt worden war. Letztere Experimentalbedingung ist deshalb von Bedeutung, weil das genannte Dihydrazon, wie Bülow und Lobeck vor kurzem nachgewiesen haben¹⁾, bei erhöhter Temperatur von dem essigsauren Alkali leicht in Oxalsäure und Methylpyrazolon gespalten wird.

Nach kurzer Zeit nimmt die Reaktionsflüssigkeit eine gelbe Färbung an. Bald darauf beginnt sich ein teils fester, teils harziger Körper auszuschcheiden, der indessen nach einigen Stunden völlig erstarrt ist.

Um sekundäre Wechselwirkungen auszuschneiden, goß man die wäßrig-alkoholische Lösung ab, trotzdem sie noch reichliche Mengen von Phenyl-

¹⁾ Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 717 [1907].

diazoniumsalz enthielt, die durch Kupplung mit alkalischer *R*-Salzlösung titrimetrisch bestimmt werden konnten. Das gelbe Reaktionsprodukt wird mehrere Male mit kaltem Wasser ausgezogen und dann mit 80 ccm Spiritus zum Sieden erhitzt. Ungelöst bleiben 0.6 g. Aus der alkoholischen Solution schieden sich beim Erkalten und zwölfstündigem Stehenlassen 2.4 g Substanz in gelben verfilzten Krystallnadeln aus. Sie werden in 150 ccm kochenden Weingeistes aufgenommen. 1.4 g kommen wieder heraus. Das Präparat schmilzt unscharf bei 155°. Aus den diversen Mutterlaugen wurden noch weitere 1 g derselben Verbindung mit gleichem Schmelzpunkt gewonnen.

[Anilin-azo-acetessigester]-(acetessigester)-oxalsäuredihydrazon ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essig- und Oxalester und kann aus diesen Lösungen durch Ligroinzusatz krystallinisch ausgefällt werden. Es wird ferner aufgenommen von Eisessig, fällbar durch Wasser, und in der Siedehitze von verdünnter Natriumacetatlösung, aus der es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Schwache Natronlauge löst es in der Kälte leicht mit intensiv gelber Farbe auf; leitet man Kohlensäure ein, so wird es niedergeschlagen. Die konzentrierte schwefelsaure Solution ist rein gelb, Zusatz von Oxydationsmittel ändert die Farbe nicht wesentlich.

0.1265 g Sbst.: 0.2493 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 19.2 ccm N (22°, 740 mm).

C₂₆H₂₆O₆N₆. Ber. C 53.60, H 5.81, N 18.83.

Gef. » 53.74, » 6.01, » 19.00.

Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon.

1. 5 g [Anilin-azo]-acetessigester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, und die heiße wäßrige Lösung von 1.2 g Oxalsäuredihydrazid hinzugegeben. Erhitzt man die klare gelbe Mischung am Rückflußkühler zum Sieden, so scheidet sich alsbald das Kondensationsprodukt in feinen, gefärbten Kryställchen aus.

Nach zweistündigem Kochen läßt man die Reaktionsflüssigkeit erkalten, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit etwas heißem Alkohol nach. Die getrocknete Substanz wurde zur Reinigung von minimalen Mengen einer weißen Substanz nochmals mit 25 ccm Weingeist ausgekocht. Die so behandelte Verbindung ist analysenreines Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon.

0.0909 g Sbst.: 16.20 ccm N (14°, 737 mm).

C₂₆H₃₀O₆N₈. Ber. N 20.35. Gef. N 20.32.

2. Löst man die oben genannten Mengen der Komponenten in 50 ccm Eisessig und in 30 ccm 60-prozentiger Essigsäure und verfährt im übrigen wie angegeben, so scheiden sich nur 3.9 g des auch unter diesen Umständen schwerlöslichen Kupplungsprodukts Bis-

[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon aus. Theorie: 5.82 g. Den scharf abgenutzten Filtrerrückstand wäscht man mit 20 ccm siedender 50-prozentiger Essigsäure, dann mit der gleichen Menge kochenden Alkohols nach. Erhitzt man das Präparat im Schmelzpunktsröhrchen, so schäumt es bei 211—212° oder bei 217—218° plötzlich auf, ohne einen eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, wird dann wieder starr und schmilzt nun definitiv bei 256—257°.

Kocht man die Mutterlauge plus Waschessig 31 Stunden am Rückflußkühler, so gewinnt man 0.26 g einer weißen, in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Substanz. Dem entgegen wird sie besonders leicht schon von ganz verdünnter Kalilauge aufgenommen und aus ihr durch eingeleitete Kohlensäure wieder niedergeschlagen. Ihre Eigenschaften stimmen mit der von Bülow und Lobeck genauer untersuchten Verbindung »ohne Schmelzpunkt«¹⁾ überein, so daß wir sie als Cyclooxalhydrazid anzusehen geneigt sind.

Das gelbrot gefärbte Filtrat wurde in der Weise weiter verarbeitet, daß es jeweils 6 Stunden gekocht und dann mit 2 ccm Wasser versetzt wurde. Durch diese langwierige, fraktionierte Fällung und durch häufiges Umkristallisieren der Portionen mit annähernd gleichem Schmelzpunkt gelang es noch, kleine Mengen des v. Rothenburgschen²⁾ [Anilin-azo]-methylpyrazolons vom Schmp. 197° und des Knorrnschen [Anilin-azo]-methylphenylpyrazolons zu isolieren.

0.1151 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 27.6 ccm N (16.9°, 729 mm).

C₂₆H₃₀O₆N₆. Ber. C 56.73, H 5.45, N 20.35.

Gef. » 57.08, » 5.64, » 20.46.

3. Bei der Darstellung des [Anilin-azo-acetessigester]-(acetessigester)-oxalsäuredihydrazons wurde angegeben, daß 0.6 g als in Alkohol nicht löslicher Körper zurückgeblieben sind. Die Analyse ergab, daß Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon vorlag. Zu demselben Präparat gelangt man in besserer Ausbeute, wenn man zur Mischung der wäßrigen Diazoniumchloridlösung mit weingeistiger Bis-[acetessigester]-oxalsäuredihydrazon-Solution so viel Alkohol hinzufügt, daß sich jene Verbindung nicht ausscheiden kann. Die Gesamtreaktion verläuft indessen, der Ausbeute des gewollten Körpers nach zu schließen, weniger glatt, als wenn man nach Methode 1 arbeitet.

¹⁾ Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 716 [1907].

²⁾ v. Rothenburg, Journ. für prakt. Chem. [2] **52**, 38 und diese Berichte **27**, 790 [1894].

0.0822 g Sbst.: 0.1710 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 14.2 ccm N (23.5°, 738 mm).

C₂₆H₃₀O₆N₈. Ber. C 56.73, H 5.45, N 20.36.

Gef. » 56.69, » 5.45, » 20.36.

Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon ist in siedendem Chloroform, in kochendem Eisessig, Oxal- und Bernsteinsäureester ziemlich gut löslich, schwierig in Alkohol und Benzol, noch schlechter in Äther und kaum in Ligroin. Kalte, verdünnte Natronlauge nimmt es nicht auf, leicht dagegen konzentrierte Schwefelsäure und zwar mit rein gelber Farbe. Reduziert man die eisessigsaure Lösung des Azohydrazons mittels Zinkstaub, so wird sie farblos. Übersättigt man sie dann mit Alkali, so kann man der Reaktionsflüssigkeit durch Ausäthern Anilin entziehen, das man erkennt durch Überführung in [Anilin-azo]-2-naphthol-3.6-disulfosalz, Ponceau 2 G.

Spaltung des Bis-[anilin-azo-acetessigester]-oxalsäuredihydrazons mittels Phenylhydrazin.

1.08 g Bis-[anilin-azo-acetessigester]-oxalsäuredihydrazon wurden in 60 ccm Eisessig gelöst und 0.44 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch erhitzt man 30 Minuten am Rückflußkühler. Nach 12-stündigem Stehenlassen hatten sich 0.77 g feine rote Nadeln mit bläulichem Schimmer abgeschieden, die bei 156° schmelzen. Das Präparat stimmt in allen seinen Eigenschaften völlig überein mit dem längst bekannten 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon.

Verdünnt man die Mutterlauge mit 60 ccm Wasser, so scheiden sich weitere 0.35 g dieses Körpers in krystallinischer Form aus. Gesamtansbeute demnach 1.12 g, während theoretisch entstehen sollten 1.13 g.

Das abgespaltene Oxalsäuredihydrazid wurde als solches nicht isoliert, da es leicht durch seine Bisbenzaldehyd-kombination¹⁾ nachzuweisen ist.

1.1-Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolon].

Bei Besprechung der Eigenschaften des Bis-[(anilin-azo)-acetessigester]-oxalsäuredihydrazons wurde erwähnt, daß dieser Körper im »Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen« sich bei 212° aufbläht und dann erst definitiv bei 256—257° schmilzt.

¹⁾ Curtius, Schöfer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 180—196 [1895]; Bülow und Lobeck, diese Berichte 40, 719 [1907].

Erhitzt man 2 g der Verbindung in einem kurzen, weiten, nicht verschlossenen Probirröhrchen im Metallbade ganz langsam auf 212°, so konnte ein durchgehendes Aufblähen nicht beobachtet werden. Als dagegen im Laufe von 25 Minuten die Temperatur bis auf 225° gestiegen war, trat plötzlich eine heftige Reaktion ein, welche das Hydrazon weitgehend zersetzte, wenn man es bei dieser Temperatur beließ. Beim Erkalten verdickt sich dann das Ganze zu einer rotbraunen, zähen Masse. Dieser Vorgang entspricht obiger Zersetzung bei 256—257°. Unterbricht man die Operation indessen schon dann — nach etwa 15 Minuten —, wenn am Rande die erste Verschmierung auftritt und kühlt ab, so kann man der Schmelze durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol braunrote Schnieren entziehen.

Der gereinigte Rückstand, 0.7 g, schmilzt bei 256—257°.

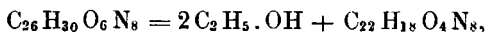
Seine Elementaranalyse stimmt ziemlich gut auf ein 1.1-Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo-)-5-pyrazolon], womit im Einklang steht, daß bei der Reaktion reichliche Mengen von Alkoholdämpfen entweichen.

0.1060 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0385 g H₂O. — 0.0872 g Sbst.: 19.7 ccm N (18°, 729 mm).

C₂₂H₁₈O₄N₈. Ber. C 57.64, H 3.93, N 24.44.

Gef. » 57.92, » 4.13, » 25.01.

Um den Verlauf der Reaktion, die demgemäß im Sinne der Gleichung:



zu deuten ist, einwandfrei festzustellen, erhitzen wir Bis-[(anilin-azo-)acetessigester-)oxalsäurehydrazon bei 40 mm Druck auf 220°.

Angewandt: 1.72 g Substanz. Dauer der Erhitzung: 25 Minuten. Das Gewicht hatte abgenommen um 0.4 g. Es sollte sich theoretisch vermindern um 0.339 g.

Angewandt: 2.15 g Substanz, ebenso behandelt. Gewichtsverlust: 0.8 g. Theorie: 0.82 g.

Angewandt: 3.18 g Substanz. 40 Minuten bei 40 mm Druck im Metallbad auf 220° erhitzt. Verlust: 1.7 g. Theorie: 1.32 g.

Ein längeres Erhitzen im »Vakuum« als 20—25 Minuten auf 220° erweist sich also als unzweckmäßig. Die Neigung zu weitergehender Zersetzung ist unter den obwaltenden Umständen weit geringer, als wenn man in offenen Gefäßen arbeitet.

Zur Reinigung kocht man je 5 g des Rohproduktes mit 300 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler und saugt dann die rotbraune Lösung vom gelborangefarbenen Rückstand ab. Es wird mit etwa 20 ccm heißem Sprit nachgewaschen. Rückstand: 4.5 g. Schmp. 256°.

Vom Ausgangsmaterial unterscheidet sich der neue Körper durch seine Schwerlöslichkeit in Eisessig. Man kann es deshalb zur weiteren Reinigung damit auskochen. Noch besser aber löst man es schnell in siedendem »reinem« Pyridin, filtriert die Solution von einer geringen Menge unlöslicher Substanz ab und kühlt sie sofort. Nach einigen Tagen hat sich der größte Teil des Präparates wieder als gelbrotes, krystallinisches Pulver abgeschieden.

Beispielsweise wurden 1.1 g in 40 g heißem Pyridin gelöst; nach zweitägigem Stehen waren 0.8 g feinkrystallinisches Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolon] ausgefallen. Es ist in allen anderen gebräuchlichen Solvenzien praktisch nicht löslich.

0,1083 g Sbst.: 0.2279 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.0872 g Sbst.: 19 ccm N (14°, 724 mm). — 0.0824 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 723 mm).

C₃₂H₁₈O₄N₈. Ber. C 57.64, H 3.93, N 24.44.

Gef. » 57.43, » 4.01, » 24.40, 24.51.

Konstitutionsbeweis durch Spaltung des 1.1-Oxalyl-Bis-[3-methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolons].

2 g des 1.1-Oxalylpyrazolons wurden mit 160 ccm einer zehnprozentigen, wäßrigen Kalilauge 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich die Verbindung, die Flüssigkeit langsam orangerot färbend. Läßt man die Solution 24 Stunden lang stehen, so scheiden sich 1.6 g eines Kaliumsalzes in gelben, nadelförmigen Krystallen aus. 80 ccm Wasser nehmen 0.5 g schon in der Kälte verhältnismäßig leicht auf; leitet man in diese Lösung Kohlendioxyd ein, so werden 0.35 g eines gelbroten Pulvers gefällt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende, orangefarbene Blättchen bildet. Sie schmelzen bei 200—201° und sind identisch mit dem von v. Rothenburg auf anderem Wege gewonnenen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon.

0.1582 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.0964 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 730 mm).

C₁₀H₁₀ON₁. Ber. C 59.41, H 4.95, N 27.72.

Gef. » 59.48, » 5.31, » 27.72.

Die bei der Spaltung auftretende geringe Menge Oxalsäure (Theorie 0.39 g) konnte als oxalsaures Calcium gefällt werden, als die alkalische Mutterlauge mit Essigsäure schwach übersättigt und die filtrierte Lösung in der Wärme mit Calciumchlorid versetzt wurde.

Auch durch Kochen mit rohem Pyridin läßt sich das 1.1-Oxalyl-[3-Methyl-4-(anilin-azo)-5-pyrazolon] in gleicher Weise wie mit Kalilauge aufspalten.

Seine Synthese aus Oxalsäureester und 3-Methyl-4-[anilin-azo-]-5-pyrazolon ist uns seither nicht gelungen, weder als wir die Komponenten 10 Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen, noch nachdem wir sie unverdünnt im Bombenrohr bei 150° auf einander einwirken ließen.

544. A. Hantszsch: Über das Verhalten von sehr schwachen Säuren und von Pseudosäuren gegen Ammoniak.

(Eingegangen am 14. August 1907.)

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit dem Verhalten einiger Phenole gegen Ammoniak, die sich hierdurch merkwürdiger Weise als ganz abnorm schwach sauer erwiesen haben, obgleich sie in nächster Nähe sogen. negative Substituenten enthalten. Im zweiten Teil wird die »Ammoniakreaktion« in ihrer Anwendung auf Pseudosäuren kritisch beleuchtet werden.

1. Nachweis der Phenole, $\text{Ar} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CO.R} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$, als Kryptophenole.

Während, wie teils bekannt, teils an neuen Versuchsobjekten und durch neue Methoden bestätigt worden ist, alle einfachen Phenole durch trocknes Ammoniak mehr oder minder vollständig, je nach den Reaktionsbedingungen, in Ammoniumsalze übergehen, und dies nach den folgenden Versuchen auch für Naphthole und sogar für solche Phenole gilt, die in *o*-Stellung ein oder zwei Alkyle besitzen, sind diejenigen Phenole oder Naphthole, welche in *o*-Stellung eine »negative« Gruppe, CO.R, besitzen, so indifferent gegen Ammoniak, daß sie in demselben Sinne, wie zahlreiche andere Phenole wegen ihrer geringen Alkalilöslichkeit, zu den »Kryptophenolen« zu zählen sind¹⁾.

Die folgenden Versuche, die von Frl. Edith Morgan ausgeführt worden sind, bestätigen zunächst das normale Verhalten der nächst verwandten, alkylierten Phenole und Naphthole. Denn nach der von Dolifus und mir beschriebenen »Verteilungsmethode«²⁾ bilden sie sämtlich unter den daselbst angegebenen Bedingungen in Toluollösung bis zu einem erheblichen Grade mit 1 Mol. Ammoniak Ammoniumsalze; nämlich Thymol und Pseudocumenol zu etwa 11 %, α -Naphthol zu etwa 25.5 %, β -Naphthol zu etwa 23 %. Die Salzbildung wurde sogar fast vollständig!, wenn die betr. Phenole in fein verteiltem Zustande

¹⁾ Auwers, diese Berichte **39**, 3167 [1906].

²⁾ Diese Berichte **35**, 238, 2724 [1902].