

0.2339 g Sbst.: 0.3845 g CO₂, 0.1201 g H₂O. — 0.1192 g Sbst.: 15.6 ccm N (16.5°, 734 mm).

NCS.(CH₂)₅.SCN. Ber. C 45.16, H 5.4, N 15.05.

Gef. » 44.83, » 5.7, » 14.70.

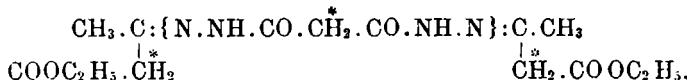
Durch Salpetersäure wird es zu einer Disulfosäure oxydiert, welche der Erwartung zufolge nur als Sirup erhalten werden konnte.

**87. Carl Bülow und Carl Bozenhardt:
Über die Darstellung und die Spaltungsprodukte der Isonitrosoverbindungen der Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazons.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1910.)

Durch frühere Versuche Bülows¹⁾ und seines Mitarbeiters Bozenhardt²⁾ ist der Beweis geliefert worden, daß im Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazon,



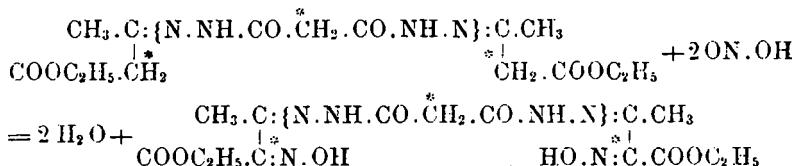
drei reaktionsfähige Methylengruppen vorhanden sind, und daß die Beständigkeit der sich von ihm ableitenden Azokombinationen eine Funktion ihres symmetrischen Aufbaues ist. Demgemäß bildet sich unter normalen Kuppelungsbedingungen aus Malonyldihydrazon und Phenylazoniumchlorid das stabile, zentrobilateral-symmetrische Bis-[{[anilin-azo]-acetessigester}-mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazon selbst dann, wenn man nur ein einziges Molekül des diazotierten Amins auf ein Molekül des »Komponenten« einwirken läßt.

Diesen Ergebnissen zufolge hätte man erwarten sollen, daß salpetrige Säure, deren Verhalten gegen 1.3-Ketoester-acetylhydrazone bis jetzt noch nicht untersucht worden ist, in ganz ähnlicher Weise mit Bis-[acetessigester]-malonyldihydrazon reagiere. Dann müßte das zentro-bilateral-symmetrische Bis-[isonitroso-acetessigester]-mesoxalylloxim-dihydrazon entstehen. Dem ist jedoch nicht so; denn wenn man Natriumnitrit in

¹⁾ Bülow, diese Berichte 41, 641 [1908].

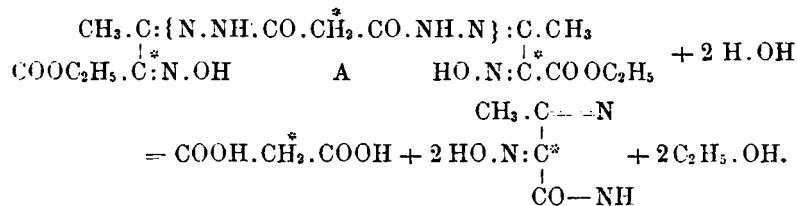
²⁾ Bülow und Bozenhardt, diese Berichte 42, 4784 [1909]; 43, 234 [1910].

eisessigsaurer Lösung auf das Ausgangsmaterial einwirken läßt, so bildet sich der Gleichung



gemäß das bilateral-symmetrische Bis-[isonitroso-acetessigester]-malonyldihydrazone.

Zu demselben, bei 200—201° schmelzenden Präparat gelangt man, in besserer Ausbeute, durch Zusammenschluß von Malonyldihydrazid mit V. Meyers Isonitroso-acetessigester¹⁾). Das Kombinationsprodukt ist das erste Beispiel einer neuen Gruppe von Dihydrazonen. Am nächsten verwandt ist ihm das von Bülow und Schaub²⁾ dargestellte [Isonitroso-acetessigester]-benzoylhydrazone. Unser Isonitrosokörper zeigt eine bemerkenswerte Neigung zum Zerfall; denn kocht man ihn 60 Stunden lang mit reinem Alkohol, so spaltet er sich glatt in Malonsäure und Isonitroso-acetessigester-hydrazone, das — den Experimentalbedingungen entsprechend — sofort Alkohol abgibt und in das bei 230—231° schmelzende, bereits von Curtius, Gutmann, Knorr, Betti, Wolff, Bülow und Schaub (l. c.) beschriebene 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon übergeht:

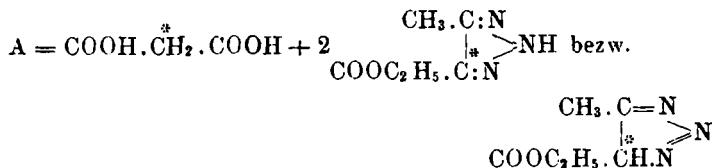


Dieselben Produkte bilden sich bei der Aufspaltung des Bis-isonitrosodihydratzons mittels Schwefelsäure, Natronlauge und Ammoniak, während durch Einwirkung von Phenylhydrazin unter Austritt von Hydroxylamin 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und Malonsäure entstehen. Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß unter allen Umständen die

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte **10**, 2076 [1877]; Wleugel, diese Berichte **15**, 1050 [1882].

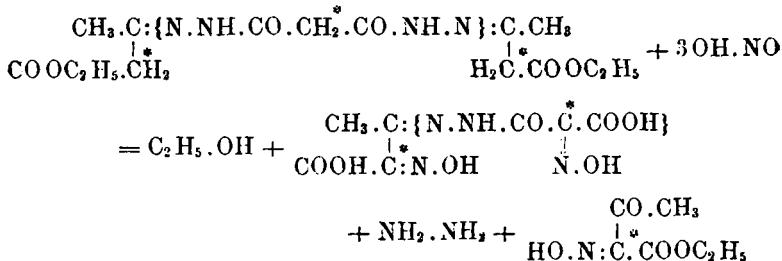
²⁾ Bülow und Schaub, diese Berichte **41**, 2191 [1908].

Neigung zur Pyrazolonbildung weit größer ist, als die Tendenz sich unter Wasserabspaltung nach dem Schema



in ein Osotriazolderivat zu verwandeln, dessen Genese durchaus im Bereiche der synthetischen Möglichkeiten liegt.

Läßt man anstatt des Natriumnitrites einen Überschuß von salpetrigsauren Gasen auf das in Chloroform gelöste Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazon einwirken, so läuft die Reaktion weiter: Unter Abspaltung von einem Mol. Isonitroso-acetessigester und unter gleichzeitiger Verseifung bildet sich das {Isonitroso-acetessigsäure}-nitrosomalonsäure-monohydrazon:

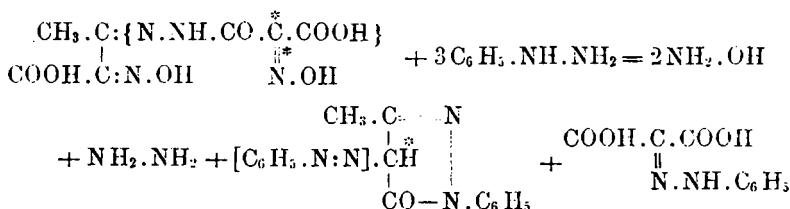


Es gibt mit Alkalien neutral reagierende, einbasische Salze und zerfällt durch Kochen mit Ammoniak in 3-Methyl-4-isonitroso-pyrazolon. Nebenbei könnte auch Isonitroso-malonsäure entstehen, die aber unter den obwaltenden Umständen nicht gefaßt werden kann; denn sie zerfällt nach den Untersuchungen von A. v. Baeyer, Conrad und Bischoff, sowie V. Meyer und A. Müller¹⁾ in wässriger Lösung bereits bei 40° in Kohlensäure und Cyanwasserstoff.

Läßt man Phenylhydrazin auf {Isonitroso-acetessigsäure}-nitrosomalonsäure-monohydrazon einwirken, so kommt

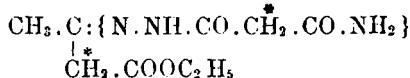
¹⁾ v. Baeyer, Ann. d. Chem. **131**, 293 [1864]; Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. **209**, 214 [1881]; V. Meyer und A. Müller, diese Berichte **16**, 608 [1883].

die Konstitution des letzteren deutlicher zum Ausdruck; denn es bildet sich im Sinne der Gleichung:

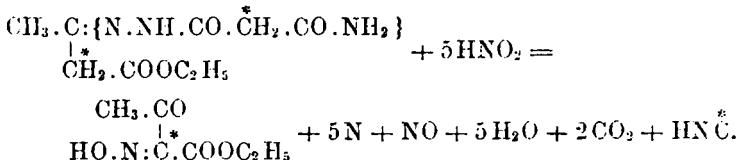


wiederum unter Abspaltung von Hydroxylamin nicht nur 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, sondern auch in nachweisbarer Menge Mesoxalsäure-phenylhydrazone. Dadurch ist der Beweis geliefert, daß auch am Methylen der Malonsäure ein Oxinrest hängt. Durch die Ergebnisse dieses Versuches erscheint die Zusammensetzung des {Isonitroso-acetessigsäure}-nitrosomalonsäure-monohydrazons sichergestellt, denn die Bemühungen es aufzubauen, gelangen nur bis zur letzten Phase.

Wir gingen dabei vom Malonaminsäureester¹⁾ aus, den wir mittels Hydrazin in Semimalon-amid-hydrazid: $\text{NH}_2.\text{CO.CH}_2.\text{CO.NH.NH}_2$ überführten. Dieser intensiv süß schmeckende Körper, dessen Bearbeitung wir uns vorbehalten, läßt sich mit Acetessigester zum Acetessigester-{semimalon-amid-hydrazon}:



verkuppeln. Aus ihm hofften wir durch Einwirkung von salpetrigsauren Gasen zum {Isonitroso-acetessigsäure}-isonitrosomalonsäure-monohydrazon zu gelangen. Leider erreichten wir dieses Ziel nicht; denn wir konnten als einzig greifbares Produkt nur Isonitroso-acetessigester fassen, entsprechend der Gleichung:



Die Reaktion war also einen Schritt zu weit gegangen. Blausäure gab sich durch den Geruch zu erkennen.

¹⁾ Pinner und Oppenheimer, diese Berichte **28**, 478 [1895].

Experimenteller Teil.

Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazon.

3.6 g Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazon wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und unter starker Kühlung 3 g feinst gepulvertes Natriumnitrit (= 2 Mol.) in kleinen Portionen zugegeben. Es geht unter Gelbfärbung in Lösung. Nach 2 Tagen verdünnt man die klar gebliebene Flüssigkeit mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und stellt sie nochmals 48 Stunden beiseite. Währenddessen schieden sich 1.8 g eines weißen krystallinischen Körpers aus. Aus der Mutterlauge wurden auf gleichem Wege noch 0.5 g derselben Substanz gewonnen. Ausbeute 2.3 g = 55% der Theorie.

Bis-{isonitrosoacetessigester}-malonyldihydrazon löst sich schwer in Äther, Chloroform, Ligroin und Wasser, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig. Es wird gereinigt durch Umkrystallisieren aus Sprit, unter Zusatz von etwas Tierkohle. Längeres Kochen muß vermieden werden. Aus dem heißen Filtrat krystallisiert die Verbindung in perlmutterglänzenden Nadeln aus, die man zuerst mit wenig eiskaltem Methylalkohol, dann mit Wasser wäscht. Wiederholt man das Verfahren 3-mal, so erhält man ein bei 200—201° schmelzendes Präparat. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt beträchtlich herab.

0.2152 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.1452 g Sbst.: 25.8 ccm N (16°, 736 mm). — 0.1417 g Sbst.: 25.1 ccm N (15°, 735 mm). — 0.1197 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 728 mm).

C₁₅H₂₂O₈N₆. Ber. C 43.47, H 5.33, N 20.30.

Gef. » 43.34, » 5.38, » 20.32, 20.34, 20.20.

Synthese des Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazons.

Vorversuche ergaben, daß der nach Vorschrift von Meyer¹⁾ dargestellte Isonitroso-acetessigester völlig säurefrei sein muß, da sonst bei der Kondensation mit Malonyldihydrazid Spaltung und Ringschluß stattfindet. Man läßt deshalb seine ätherische Lösung mit frisch gefälltem, in Wasser aufgeschwemmtem Calciumcarbonat stehen.

1.32 g Malonyldihydrazid wurden bei 50° in 5 ccm Wasser gelöst und vermengt mit 3.2 g Isonitroso-acetessigester in 10 ccm warmem Wasser. Die milchige Mischung versetzt man mit soviel absolutem Alkohol, als zur Lösung des Esters gerade nötig ist. Dann läßt man das Ganze bei Zimmertemperatur stehen. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung großer, glasglänzender Nadeln, die man nach 24-stündigem Stehenlassen abnätscht, mit kaltem Wasser wäscht und aus Sprit umkrystallisiert. Aus der Mutter-

¹⁾ Meyer, diese Berichte 15, 1056 [1882].

lauge kann man durch Verdünnen noch eine weitere Menge desselben Präparates gewinnen. Gesamtausbeute: 3.5 g = 84% der Theorie.

Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazon kann man auch gewinnen, wenn man Malonyldihydracid mit Isonitrosoacetessigester ohne weiteres gut vermengt. Nach einiger Zeit löst sich ersteres auf, dann verdickt sich die gelbliche Masse, ohne jedoch vollständig zu ersticken. Löst man die zähe Masse nach 2 Tagen in heißem Methylalkohol und verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, so erhält man das Präparat wiederum in großen Nadeln, die umkristallisiert bei 200–201° schmelzen. Die so gewonnenen Verbindungen stimmen in allen ihren Eigenschaften völlig überein mit dem aus Natriumnitrit und Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazon gewonnenen Körper.

0.1415 g Sbst.: 0.2268 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.2196 g Sbst.: 0.3512 g CO₂, 0.1085 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 31.3 ccm N (17°, 734 mm). — 0.0893 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 734 mm). — 0.0950 g Sbst.: 17.3 ccm N (22°, 734 mm). C₁₅H₂₂O₈N₆ (414). Ber. C 43.47, H 5.33, N 20.30.

Gef. » 43.72, 43.62, » 5.28, 5.27, » 19.98, 20.37, 20.35.

Spaltung des Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazons.

a) Mittels Alkohol. Kocht man 1 g des Dihydrazons mit 150 ccm 96-prozentigem Alkohol, so bekommt die Lösung einen Stich ins Gelbliche. Eine Verdunstungsprobe zeigt, daß sich neben den weißen Nadeln des Ausgangsmaterials auch noch gelbe einer neu gebildeten Substanz vorfinden. Unterbricht man die Operation nach 60 Stunden, so ist das Ausgangsmaterial verschwunden. Anstatt dessen findet man das Umwandlungsprodukt und helle Täfelchen, deren Lösung stark sauer reagiert. Nun wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Dabei gehen die Tafeln in Lösung. Man nutsche den gelben Rückstand ab und kocht das Filtrat mit Tierkohle. Läßt man schließlich die konzentrierte Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so erhält man große, trikline Tafeln. Sie schmelzen bei 132° und zeigen auch sonst alle Eigenschaften der reinen Malonsäure.

Den ungelösten, gelben Rest nimmt man in heißen Wasser auf und engt die Lösung, wenn nötig, ein. Es krystallisieren 0.45 g gelbe Nadelchen aus. Ihr Schmp. 230–231°, ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Silbernitrat und alles Übrige charakterisiert die Verbindung mit Sicherheit als 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.

b) Mit konzentrierter Schwefelsäure. Eine Lösung von 1 g Bisisonitrosohydrazon in 10 ccm kalter, konzentrierter Schwefelsäure blieb bei Zimmertemperatur stehen. Nach kurzer Zeit begann sie, gelb zu werden. Zwei Tage später wurde sie vorsichtig mit 10 ccm Wasser gemischt. Nach 24 Stunden hatten sich aus der Lösung schönst ausgebildete, zentimetergroße Tafeln reiner Malonsäure, Schmp. 132°, abgeschieden.

Die abgegossene, stark saure Flüssigkeit wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert und dann im Neufeldschen Extraktionsapparat 12 Stunden

lang mit Äther ausgezogen. Die gelbe, ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach dem Verdunsten des flüchtigen Anteils 0.3 g gelbe Nadelchen, die, aus Wasser umkristallisiert, bei 230—231° schmolzen: 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.

c) Mittels Natronlauge: Erwärmst man 2.07 g Bis-{isonitrosoacetessigester}-malonyldihydrazon eine Viertelstunde auf dem Wasserbade mit 30 ccm 10-prozentiger Natronlauge, übersättigt die dunkelrot gewordene Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure, verdampft das Ganze zur Staubtrockne und extrahiert das Salz im Soxhlet-Apparat vier Std. mit Äther, so erhält man eine gelbe Lösung, die, entwässert und verdunstet, ein Gemenge von Malonsäure und 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon hinterläßt. Sie wurden nach vorstehend angegebener Methode getrennt.

Erwärmst man letzteres mit Phenol und Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung violett, beim Verdünnen mit Wasser blau.

0.0883 g Sbst.: 25.8 ccm N (18°, 736 mm).

$C_4H_5O_2N_3$. Ber. N 33.07. Gef. N 33.19.

Ammoniak wirkt auf Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazon wie Natronlauge.

d) Mittels Phenylhydrazin: 4.14 g Bis-isonitrosoverbindung, gelöst in 30 ccm Eisessig, wurden mit 6 g Phenylhydrazin (Theorie 4.32 g) versetzt und eine halbe Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. Man verdünnt sie nach dem Erkalten mit Wasser, bis eben Trübung eingetreten ist, hebt diese durch einige Tropfen Alkohol wieder auf und läßt das Ganze 24 Stunden stehen. Währenddessen hatten sich rote, schillernde Nadeln ausgeschieden: 3.6 g. Sie schmolzen, einmal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 154—155°. Aus der Mutterlauge konnten weitere 0.6 g isoliert werden. Gesamtausbeute also 4.2 g = 75% der Theorie: 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon.

0.1447 g Sbst.: 0.3667 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 0.1442 g Sbst.: 26.0 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{16}H_{14}ON_4$ (278). Ber. C 69.07, H 5.03, N 20.14.

Gef. » 69.15, » 5.25, » 20.31.

Die verdünnt-essigsäure Mutterlauge wurde bis zum Sirup eingeengt, der letzte Rest der Säure durch längeres Stehenlassen im evakuierten Exsiccator über Natronkalk entfernt, der Rückstand in 100 ccm Wasser aufgenommen, das Ganze mit Natronlauge übersättigt und nun der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei geht der nicht in Reaktion getretene Phenylhydrazinrest über. Im Destillationsrückstand schwimmt etwas dunkelbraunes Harz. Es wird nach dem Erkalten abgenutzt und das mit Salzsäure gesättigte Filtrat zur Staubtrockne verdampft. Man extrahiert das Gemenge im Soxhlet mit Äther bis zum farblosen Ablauf und zieht den Verdampfungsrückstand des Extraktes 3 mal mit je 5 ccm warmem Wasser aus. Die vereinigten, mit Tierkohle gekochten Filtrate, hinterlassen nach dem Eindampfen 0.92 g = 90% der Theorie schmelzpunktreine Malonsäure. Der in warmem Wasser nicht lösliche Anteil wurde aus siedendem Alkohol umkristallisiert: 0.25 g 1-Phe-

uyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon. Danach beläuft sich die Ausbeute an diesem Körper auf 90% der Theorie.

Wie wir auch die Versuchsbedingungen abänderten, so gelang es uns doch nicht, auf diese Weise vom Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazon zum Bis-{[anilin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazon zu kommen, da es sich stets weiter spaltete.

Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf Bis-{isonitroso-acetessigester}-malonyldihydrazon.

a) In eisessigsaurer Lösung: 3.56 g des Dihydrazons wurden in 40 ccm Eisessig aufgelöst. In einer Kältemischung erstarrte das Ganze krystallinisch. Leitet man in diesen Brei Salpetrigsäuregas, so verflüssigt er sich unter Braunfärbung. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde die Lösung mit Wasser bis zur Trübung verdünnt, die man durch Zusatz weniger Tropfen Alkohol gerade wieder aufhebt. Im Laufe einiger Wochen setzen sich große, gelblichweiße Krystalle ab. Sie wurden abgenutscht, mit 50-proz. Sprit, dann mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Präparat löst sich nicht in Wasser und Ligroin, leicht in Äthyl- und Methylalkohol, weniger gut in Eisessig und schwierig in Äther, Benzol und Chloroform. Rein weiß wurde es erhalten durch Auflösen in letzterem, dem etwas absoluter Methylalkohol zugesetzt worden war, und Zufügen von Ligroin bis zur beginnenden Trübung. Läßt man das Gemisch 8 Tage stehen, so scheiden sich große Nadeln vom Schmp. 128° ab, die wir vorerst als {Isonitroso-acetessigsäure} - nitrosomalonsäuremonohydrazon ansehen. Wiederholt man das Verfahren mit der Mutterlauge, so gewinnt man noch eine weitere Portion derselben Verbindung.

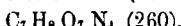
Zum sauren, wäßrigen Filtrat gibt man nun noch mehr Wasser und schüttelt es dann verschiedene Male mit Äther aus, entwässert den Extrakt mit Natriumsulfat und dunstet das Lösungsmittel ab. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, welches auch nach längerer Zeit im Vakuum über Schwefelsäure nicht erstarrte. Es läßt sich auch unter verminderter Druck nicht destillieren, sondern zersetzt sich dabei unter zischendem Geräusch und Braunfärbung. Es ist in Wasser fast unlöslich, wird aber von verdünnten Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Dieses Verhalten deutet auf Isonitroso-acetessigester. Daß diese Substanz tatsächlich vorliegt, wurde durch folgenden Versuch erwiesen: Erhitzt man 2 g des gelben Öls mit 4.2 Phenylhydrazin bis zur beginnenden Gasentwicklung, so vollzieht sich die weitere Reaktion von selber. Nach einigen Stunden ist das Ganze

zu einem roten Kuchen erstarrt. Man röhrt ihn mit 20 ccm Alkohol an, nutzt das Ungelöste ab und wäscht es mit Alkohol aus. Der hinterbleibende Filz feiner, roter Nadelchen wird aus Sprit umkristallisiert und so 2 g orangeroter Nadeln mit bläulichem Reflex erhalten, die bei 154—155° schmelzen: 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilinazo]-5-pyrazolon.

β) In Chloroformlösung: 3.55 g Dibhydrazon, gelöst in 20 ccm Chloroform, wurden auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur ein langsamer Strom salpetriger Säure eingeleitet. Dabei schied sich zuerst ein gelbes, schmieriges Harz ab, das später wieder in Lösung ging. Dann wurde das Ganze acht Tage in den Eisschrank gestellt. Währenddessen hatten sich gelblich-weiße Nadeln ausgeschieden, die abgenutscht mit Sprit und Wasser gewaschen wurden. Schmp. 129°, Ausbeute 1.8 g. Das Präparat wird, wie unter α) beschrieben, gereinigt.

Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft das {Isonitroso-acetessigsäure}-nitrosomalonsäure-monohydrazon unter Ausstoßung eines gelben Rauches und Hinterlassung einer sehr schwer verbrennbarer Kohle. Es löst sich in verdünnten Alkalien und in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe, die durch Säurezusatz kaum verändert wird. Erwärmte man seine Lösung in Phenolschwefelsäure, so färbt sie sich blaugrün, wird beim Verdünnen blau und beim Übersättigen mit Natronlauge hellgrün. Seine wäßrig-alkoholische Lösung reagiert sauer.

0.1472 g Sbst.: 0.1730 g CO₂, 0.0433 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 0.1370 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.2015 g Sbst.: 0.2363 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 739 mm). — 0.1508 g Sbst.: 28.6 ccm N (18.5°, 737 mm). — 0.0969 g Sbst.: 18.3 ccm N (16.5°, 734 mm). — 0.0670 g Sbst.: 12.7 ccm N (16.5°, 733 mm).



Ber. C 32.30, H 3.08, N 21.53.
Gef. » 32.00, 31.88, 31.99, » 3.29, 3.11, 3.30, » 21.35, 21.52, 21.55, 21.55.

Titration des {Isonitroso-acetessigsäure}-nitrosomalonsäure-monohydrazons.
Indicator: Phenolphthalein.

0.2954 g Sbst.: C₇H₈O₇N₄, entsprechend 0.3386 g C₇H₇O₇N₄.K., verbrauchen 11.61 ccm 1/10-n. Kalilauge. — 0.2038 g C₇H₈O₇N₄, entsprechend 0.2336 g C₇H₇O₇N₄.K., verbrauchen 7.76 ccm 1/10-n. Kalilauge.

C₇H₇O₈N₄.K. Ber. K 13.09. Gef. K 13.3, 12.95.

Molekulargewichtsbestimmung des {Isonitroso-acetessigsäure}-nitrosomalonsäure-monohydrazons:

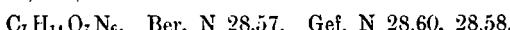
0.1008 g Sbst., gelöst in 20 g Eisessig, ergaben eine Depression von 0.070°. — 0.2620 g Sbst., gelöst in 20 g Eisessig, ergaben eine Depression von 0.192°.

C₇H₈O₇N₄. Mol.-Gew. Ber. 260. Gef. 281, 266.

Ammoniumsalz des {Isonitroso-acetessigsäure}-isonitrosomalonsäure-monohydrazons: 0.5 g »Säurehydrazone« wurden unter Zusatz von etwas absolutem Methylalkohol in wasserfreiem Äther gelöst. In die filtrierte und stark abgekühlte Lösung wird ein langsamer Strom getrockneten Ammoniaks eingeleitet. Sofort fällt ein gelber, amorpher Körper aus, der sich später zusammenballt. Dann unterbricht man die Gaszufuhr, nuschelt ihn ab und wäscht ihn mit 30 ccm Äther. Gesamtausbeute der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung 0.4 g. Sie schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 108—109° und scheint an der Luft Feuchtigkeit anzuziehen.

Da das Ammoniumsalz nicht ohne Zersetzung löslich ist, wurde es direkt analysiert.

0.1384 g Sbst.: 35.4 ccm N (20°, 730 mm). — 0.1005 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 732 mm).

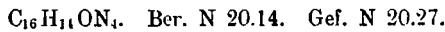


Spaltung des {Isonitroso-acetessigsäure}-isonitroso-malonsäure-monohydrazons.

a) Durch Ammoniak: Löst man 1 g des »Säurehydrazons« in 20 ccm 10-proz. Ammoniak und erhitzt, so geht die anfangs gelbe Farbe in Dunkelrot über. Verdampft man dann die Flüssigkeit zuerst auf dem Wasserbade, den Rest im Vakuumexsiccator, und extrahiert den Rückstand mit Äther, so gewinnt man 0.3 g gelbe Nadeln, die bei 230—231° schmelzen. Durch ihre Eigenschaften charakterisieren sie sich als 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon. Wäre noch Nitrosomalonsäure entstanden, so müste sie unter den obwaltenden Bedingungen in Kohlensäure und Blausäure zerfallen.

b) Durch Phenylhydrazin: 1.3 g {Isonitroso-acetessigsäure}-isonitrosomalonsäure-monohydrazone wurden in 5 ccm Eisessig gelöst, 1.65 g Phenylhydrazin hinzugegeben, und das Ganze, um sekundäre Spaltungen nach Möglichkeit zu vermeiden, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 8 Tagen war die Lösung tief dunkelrot geworden, und eine Kruste ebenso gefärbter Krystalle hatte sich abgesetzt. Die Ausscheidung konnte durch vorsichtigen Wasserzusatz vermehrt werden. Das Präparat schmilzt umkristallisiert bei 154—155°. Es ist 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon. Ausbeute 0.85 g.

0.1088 g Sbst.: 19.5 ccm N (16°, 728 mm).



Der alkalisch gemachten Mutterlauge wurde durch Ausäthern nicht in Reaktion getretenes Phenylhydrazin entzogen. Als sie dann mit Schwefelsäure wieder angesäuert und aufs neue mit Äther erschöpft wurde, hinterblieb nach dem Verdunsten des letzteren ein dickflüssiges, rotbraunes Öl. Als wir es in 20 ccm Alkohol aufgenommen und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt hatten, fielen wiederum rotbraune Krystallchen aus. Schmp. 154—155°. 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon: Gesamtausbeute an diesem Körper 1.25 g = 89% der Theorie.

Die gelbrot gefärbte, dünn-alkoholische Mutterlauge dampften wir ein. Nach einiger Zeit hatten sich aus der konzentrierten Flüssigkeit gelbe Nadelchen abgesetzt, die nach der Reinigung als Mesoxalsäure-phenylhydrazon erkannt wurden. Zu einer Verbrennung reichte die erhaltene Menge nicht aus. Der größte Teil der im Prozesse abgespaltenen Iso-nitroso-malonsäure wurde auch hier, wie voranzusehen, zerstört.

Versuche zur Synthese des
 {Isonitroso-acetessigsäure}-isonitrosomalonsäure-mono-
 hydrazous.

Semimalon-amid-hydrazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$.

Malonaminsäureester wurde nach dem Verfahren von Pinner und Oppenheimer¹⁾ hergestellt.

Wir lösten 5.24 g desselben in 20 ccm absolutem Alkohol und gaben 3.5 g Hydrazinhydrat in 60-proz. Lösung hinzu. Im Laufe eines Tages schieden sich große, glasglänzende Krystalle ab, die aus siedendem Alkohol umkristallisiert wurden. Lange, harnstoffähnliche, perlmutterglänzende Nadeln. Ausbeute 3.8 g = 81% der Theorie.

Das Semimalon-amid-hydrazid löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol und Eisessig und fast gar nicht in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin und schmilzt bei 126—127°. Versetzt man seine wässrige Lösung mit Silbernitrat, so entsteht zwar im ersten Moment eine Fällung, die sich aber nur kurze Zeit hält; denn bald wird sie reduziert, und es bildet sich ein schöner Silberspiegel. Das Amid-hydrazid schmeckt sehr süß. Wir behalten uns eine genauere Untersuchung der Substanz vor.

0.0958 g Sbst.: 0.1093 g CO_2 , 0.0525 g H_2O . — 0.1007 g Sbst.: 31.9 ccm N (16°, 732 mm).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ (117.) Ber. C 30.77, H 6.00, N 35.90.
 Gef. » 31.10, » 6.13, » 36.04.

{Acetessigester}-semimalon-amid-hydrazon.

Man läßt 1.2 g Semimalonamidhydrazid mit 1.5 g Acetessigester und 5 Tropfen Wasser bei 40° stehen. Die Kondensation trat nach ungefähr einer halben Stunde ein, wobei ein dickes, gelbes Öl entstand. Es erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei, den man abnutzt und in siedendem Chloroform aufnimmt. Versetzt man die erkaltete Lösung mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich nach kurzer Zeit zarte, weiße Nadelchen aus, die abge-

¹⁾ Diese Berichte 28, 478 [1895].

saugt einen glänzenden, weißen Filz bilden. Ausbeute 1.8 g = 81% der Theorie.

{Acetessigester}-semimalon-amid-hydrazid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform und Äther und unlöslich in Ligroin. Auch diese Verbindung schmeckt stark süß. Erhitzt man sie im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen, so schmilzt sie scharf bei $118\frac{1}{2}^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei erhöhter Temperatur gelb färbt, bei 160° Gasblasen zu entwickeln beginnt und bei 162° unter Aufblähen zu Krystallen erstarrt, und diese schmelzen dann endgültig bei $190-192^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit.

0.0939 g Sbst.: 0.1628 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1061 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 736 mm).

C₉H₁₅O₄N₃ (229). Ber. C 47.16, H 6.55, N 18.34.

Gef. » 47.28, » 6.61, » 18.37.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das {Acetessigester}-semimalon-amid-hydrazon.

0.5 g »Amidhydrazon« wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und unter starker Außenkühlung durch eine Kältemischung ein langsamer Strom salpetrigsaurer Gase eingeleitet. Dabei trübt sich zunächst die Lösung unter Abscheidung einer weißen Schmiere, die sich indessen bald darauf wieder löst. Währenddessen tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung (?) ein. Dann hört man mit dem Einleiten auf und verdampft durch einen kräftigen Luftstrom das Lösungsmittel. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das auch im evakuierten Exsiccator nicht erstarrt. Erwärmst man eine Probe im Reagensrohr, so verpufft es unter Ausstoßung eines gelben Rauches. Es wird von verdünnten Alkalien mit gelber Farbe gelöst und daraus durch Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Zur Charakterisierung lösten wir 1 g des gelben Öles in 5 ccm Eisessig und gaben 1.5 g Phenylhydrazin hinzu. Sofort färbt sich die Lösung dunkelrot. Sie wird wenige Minuten zum Sieden erhitzt und dann mit Wasser bis zur eben auftretenden Trübung verdünnt. Nach kurzer Zeit entsteht ein dichter Niederschlag roter Krystalle, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei $154-155^{\circ}$ schmelzen: 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon. Das Öl ist demgemäß als Isonitroso-acetessigester anzusprechen.

Bei einem zweiten Versuch unterbrachen wir sofort das Einleiten der salpetrigsauren Gase, als die ersten Spuren der »weißen Schmiere« aufraten. Aber auch in diesem Falle konnte nur die Bildung von Isonitroso-acetessigester nachgewiesen werden.

Aus reinem 3-Methyl-4-isonitroso-5-pyrazolon bildet sich — wie noch nicht beschrieben worden ist — beim Erhitzen mit Phenylhydrazin unter Hydroxylaminabspaltung glatt das 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon vom Schmp. 199—200°, dem wir als Spaltprodukt schon vorher begegneten.

0.1026 g Sbst.: 24.9 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. N 27.27. Gef. N 27.82.

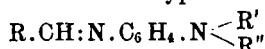
88. F. J. Moore:

Notiz zur Darstellung von Benzophenon-imid-Derivaten.

(Eingegangen am 15. Februar 1910.)

Die von Hrn. G. Reddelien unter dem gleichen Titel neulich veröffentlichte Abhandlung¹⁾ veranlaßt mich, über einige meiner diesbezüglichen Versuche schon jetzt kurz zu berichten.

Während der letzten zwei Jahre²⁾ bin ich mit der Untersuchung der farbigen Salze der Basen vom Typus



beschäftigt. Da diese am bequemsten dadurch erhältlich sind, daß man die unsymmetrisch substituierten Phenylendiamine mit Aldehyden kondensiert, so beabsichtigte ich natürlich auch, die Kondensationsprodukte solcher Basen mit Ketonen ebenfalls in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Der erste Versuch in dieser Richtung wurde mit Benzophenon und *p*-Amino-dimethylanilin angestellt. Ich habe damals, ebenso wie Hr. Reddelien, zuerst Chlorzink als Kondensationsmittel angewandt, sah aber alsbald davon ab, weil sich die Base bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur mit Chlorzink zu einem sehr schön kry stallisierten Doppelsalz vereinigt. Dieses Salz schien sich beim Erhitzen mit Benzophenon so wenig zu ändern, daß ich weitere Versuche aufgab und mich dem Bariumoxyd zuwandte. In der Tat ist es mir gelungen, damit mit Leichtigkeit Benzophenon mit *p*-Amino-dimethylanilin zu kondensieren. Man mischt molekulare Mengen der Substanzen mit einem Überschuß von feingepulvertem Ätzbarlyt und erhitzt im Ölbad im Wasserstoffstrom. Letzteres ist sehr zweckmäßig wegen der leichten Oxydierbarkeit der Diamine an der Luft. Hat

¹⁾ Diese Berichte 42, 4759 [1909].

²⁾ Amer. Chem. Journ. 30, 394, 1001 [1908].