

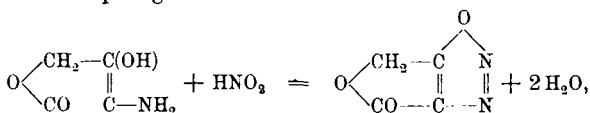
Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Jena.

Ueber Diazoanhydride;

von *Ludwig Wolff*.

(Eingelaufen am 6. September 1902.)

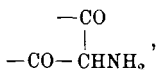
Das Diazotetronsäureanhydrid<sup>1)</sup>, erhältlich aus Amidotetronsäure und salpetriger Säure:



ist der Repräsentant einer Klasse von Körpern, welche wegen ihrer grossen Reactionsfähigkeit und nahen Beziehungen zu Curtius' Diazoverbindungen einiges Interesse verdienen.

Salpetrige Säure wirkt auf Amidotetronsäure anders ein als auf die gewöhnlichen 1,2-Amidoketone, welche, wie z. B. Amidokampher und Amidoacetophenon, wahre Diazokörper vom Typus des Diazoessigesters bilden<sup>2)</sup>. Die Ursache dieses verschiedenartigen Verhaltens konnte in dem Lactonringe oder der Stellung der Amidgruppe zwischen zwei Carbonylen gesucht werden. Letztere Möglichkeit hat die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, weil die  $\beta$ -Diketone Enole sind oder als solche wirken können, und somit das Entstehen des Anhydrids einer Diazosäure, der Lactonbildung vergleichbar, ohne Weiteres verständlich wäre.

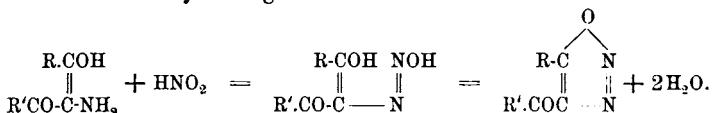
Zur Aufklärung dieser Verhältnisse habe ich bisher drei Verbindungen mit der Gruppierung



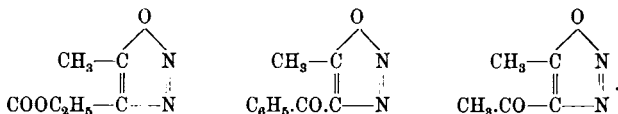
<sup>1)</sup> Diese Annalen **312**, 119.

<sup>2)</sup> Angeli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1715.

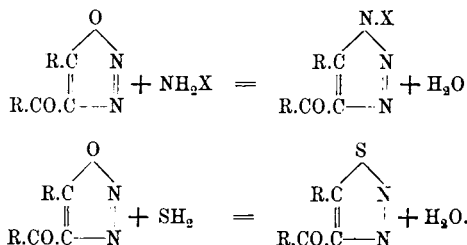
nämlich Amidoacetessigester, Amidobenzoylaceton und Amidoacetylaceton in dieser Richtung untersucht und feststellen können, dass sie ganz analog der Amidotetransäure mit salpetriger Säure solche Diazoanhydride geben:



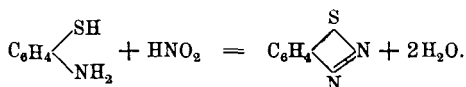
Die dargestellten Diazoanhydride haben folgende Constitution:



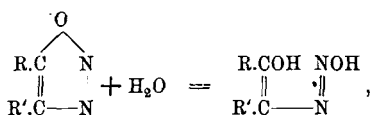
Sie zeigen untereinander grosse Uebereinstimmung und theilen mit dem Diazotetransäureanhydrid die Beständigkeit gegen kalte Mineralsäuren und Jod, die geringe Widerstandsfähigkeit gegen alkalische Lösungen. Wie zu erwarten war, machen sich bezüglich der Stabilität des Ringes bei den einzelnen Umsetzungen graduelle Unterschiede bemerkbar; die monocyclischen Anhydride verbinden sich im Gegensatz zu dem Diazotetransäureanhydrid nicht mit Natriumsulfit zu Diazosulfonsäuren, lassen dafür aber nach anderer Richtung hin eine grössere Mannigfaltigkeit in ihren Reactionen erkennen: Sie wirken auf Körper mit der Gruppe  $\text{NH}_2\text{.X}$  — X kann bedeuten Wasserstoff, Hydroxyl, Anilid- oder Caramidrest — und auf Schwefelammonium ein unter Bildung cyclischer Verbindungen, in denen das Ringsauerstoffatom durch den Complex  $=\text{NX}$ , bezw. das Schwefelatom ersetzt erscheint:



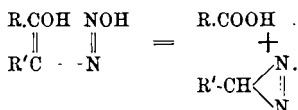
Die Thiodiazole haben möglicher Weise schon einen Vertreter in dem von v. Pechmann<sup>3)</sup> entdeckten Additionsproducte von Diazomethan und Phenylsenföl und stehen in Beziehung zu den von Jacobson<sup>4)</sup> aus o-Amidothiophenolen und salpetriger Säure dargestellten Diazosulfiden:



Dass es sich bei diesen Synthesen nicht um einen *directen* Ersatz des Ringsauerstoffatoms durch Schwefel oder die Gruppe N.X handelt, lässt sich experimentell feststellen. Alle Umsetzungen weisen darauf hin, dass in der ersten Phase eine Aufspaltung des Ringes zu Diazosäuren oder Diazotaten erfolgt:

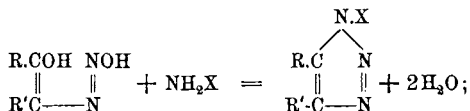


welche, falls nicht Gelegenheit zu weiteren Condensationen geboten wird, eine Spaltung in Säure und wahre Diazoverbindungen erleiden:



Letztere können dann anderweitigen Umsetzungen anheimfallen.

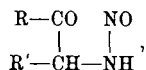
Die primär entstehenden Diazosäuren lassen sich gegen den Zerfall schützen, wenn man ihnen durch Auswahl der Versuchsbedingungen die Bildung neuer Ringsysteme ermöglicht; in diesem Sinne ist die Wirkungsweise der Basen NH<sub>2</sub>X oder des Schwefelwasserstoffs zu verstehen:



<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2588.

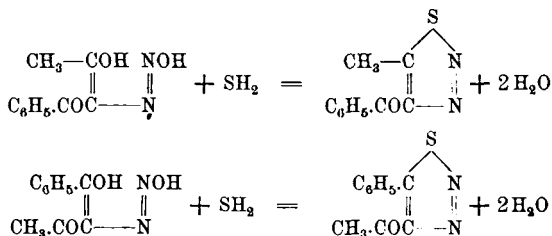
<sup>4)</sup> Diese Annalen **277**, 209.

und denkt man sich die Diazosäuren als Ketonitroverbindungen der Form

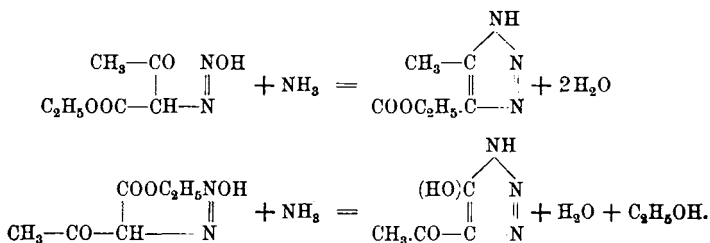


so ist eine gewisse Analogie mit den 1,4-Diketonen nicht nur bezüglich der Constitution, sondern auch des Verhaltens (Bildung von Furan, Pyrrol und Thiophen) unverkennbar.

Wenn solche Diazosäuren als Mittelglieder auftreten, so kann der erneute Ringschluss auf zweierlei Arten zu Stande kommen; in der That beobachtet man nun auch diese Erscheinung. Das Diazoanhydrid des Benzoylacetons liefert zwei isomere Thiodiazole nebeneinander:



und bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Diazoacetessigesteranhydrid hat man es ganz in der Hand, den Ringschluss in der einen oder anderen Weise sich vollziehen zu lassen:



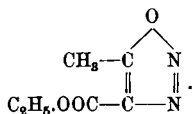
Die Diazoanhydride verhalten sich gegen  $\beta$ -Diketone oder  $\beta$ -Ketonsäureester ganz analog dem Diazobenzol, es übernehmen auch hier die Diazosäuren die vermittelnde Rolle. Als Zwischenglieder treten Hydrazone oder Azoverbindungen auf, welche leicht in Pyrazole übergehen.



**Experimenteller Theil.**Von *L. Wolff, P. Bock, G. Lorentz, P. Trappe.***I. Diazoanhydride.**

Zur Darstellung der als Ausgangsmaterialien dienenden 1,2-Isonitrosoketone haben wir das ursprünglich von V. Meyer angegebene Verfahren dahin abgeändert, dass wir zu dem in Eisessig gelösten  $\beta$ -Diketon die Natriumnitritlösung eintropfen liessen. Auf diese Weise kürzt man die Operation erheblich ab und gewinnt die Producte in grösserer Reinheit und guter Ausbeute<sup>5)</sup>.

Bei den ersten mit Isonitrosoacetessigester ausgeführten Reductionsversuchen wurde in der üblichen Weise Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure verwendet und der Amidoacetessigester<sup>6)</sup> isolirt. Die Reduction mittelst Zink und Schwefelsäure, welche alsbald ausschliesslich zur Anwendung kam, gewährt den Vortheil, dass man die Lösung direct diazotiren kann, wodurch sich ausserdem die Ausbeute an dem Diazoanhydrid erhöht.

**Anhydrid des Diazoacetessigesters,**

Der *Isonitrosoacetessigester* kann nach einer von Herrn Kopitzsch ausgearbeiteten Methode folgendermassen rein dargestellt werden: 50 g Acetessigester, in 60 g Eisessig gelöst, werden unter Kühlung mit einer concentrirten Lösung von 30 g Natriumnitrit langsam versetzt. Man verdünnt sodann die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser und schüttelt

<sup>5)</sup> Eine im Princip damit identische Methode zur Darstellung von Isonitrosoacetessigester hat Jovitchitch inzwischen bekannt gegeben. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 151.

<sup>6)</sup> Gabriel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1141.

sie nach mehrstündigem Stehen mit Aether aus. Das nach dem Abtreiben des Aethers hinterbleibende Oel erstarrt beim Abkühlen unter  $0^{\circ}$  zum grössten Theil und wird dann sofort von den Krystallen abgesaugt. Die Mutterlauge kann man nach Zusatz von Wasser mit Aether ausziehen und das so erhältliche Oel in der angegebenen Weise verarbeiten; oder man lässt sie in flachen Gefässen an der Luft stehen, wobei weitere Krystallisationen erfolgen. Die Ausbeute an krystallisirtem, weissem Isonitrosoacetessigester beträgt etwa 55 g; Schmelzp.  $57-58^{\circ}$ .

*Diazoanhydrid.* Die Reduction des Isonitrosoacetessigesters kann mit Zinck und Schwefelsäure oder Salzsäure vorgenommen werden.

Die abgekühlte Lösung von einem Theil des Esters in 20 Theilen 15 procentiger Schwefelsäure wird unter anhaltendem Schütteln mit 1,5 Theilen Zinkfeile reducirt, sodann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, filtrirt und unter fortgesetzter Eiskühlung mit 0,5 Theilen Natriumnitrit, in drei Theilen Wasser gelöst, sehr langsam versetzt. Nach mehrstündigem Stehen zieht man die Flüssigkeit dreimal mit Aether aus und schüttelt die ätherischen Lösungen mit eiskalter, sehr verdünnter Natronlauge durch. Das beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Anhydrid enthält ausser Oxalsäure und dem Ester der Dimethylpyrazindicarbonsäure noch einen Körper, welcher der Natronlauge eine rothe Färbung ertheilt und vielleicht Oximidomethyloxazon ist. Aus 12 g Acetessigester erhält man 6—8 g des Diazoanhydrids.

Zur Analyse wurde das Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben, in Aether aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vacuum vom Aether befreit.

0,2198 g gaben 0,3729  $\text{CO}_2$  und 0,1022  $\text{H}_2\text{O}$ .

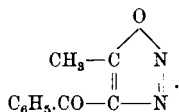
0,1738 g „ 28,7 ccm Stickgas bei  $24^{\circ}$  und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$	
C	46,15	46,26
H	5,12	5,16
N	17,95	18,23

Die Verbindung bildet ein schwach gelblich gefärbtes, in Aether und Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer lösliches Oel von angenehm süßlichem Geruch. Das spezifische Gewicht beträgt 1,1537 bei 0°. Sie siedet unter 12 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 102—104°. Bei Temperaturen oberhalb 110° nimmt die Zersetzung einen äusserst stürmischen Verlauf<sup>7)</sup>; dabei entsteht Isobernsteinsäureester. Kalte concentrirte Salzsäure nimmt den Ester leicht auf und zersetzt ihn nur sehr langsam unter Gasentwicklung; Wasser scheidet ihn aus dieser Lösung wieder ab. Auch kalte verdünnte Natronlauge greift den Ester nur langsam an, während heisse Natronlauge oder Mineralsäuren eine rasch verlaufende Zersetzung unter Stickstoffentbindung veranlassen. Jod wirkt auf die heisse Lösung in Chloroform nicht ein.

Die Versuche, den Ester in die zugehörige Säure überzuführen, sind bisher an der Zersetzlichkeit der Substanz gescheitert.

#### Anhydrid des Diazobenzoylaceton,



*Isonitrosobenzoylaceton*. Das von Ceresole<sup>8)</sup> angegebene, recht umständliche Verfahren zur Darstellung des *Isonitrosobenzoylaceton*s haben wir in folgender Weise abgeändert:

Zu einer Lösung von 100 g Benzoylaceton in 310 g Eisessig lässt man langsam 46 g Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, langsam eintropfen, wobei die Flüssigkeit mittelst Turbine in Bewegungen gehalten wird. Die Temperatur soll anfangs 10—15° betragen und niemals über 25° steigen. Man fällt die Lösung, nachdem sie ein bis zwei Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hat, mit Eiswasser aus, kühlt gut ab und

<sup>7)</sup> Auch das Anhydrid der Diazotetronsäure zersetzt sich beim Erhitzen momentan unter Flambildung.

<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 814.



filtrirt von den im Verlaufe einer Stunde ausfallenden, meist gut ausgebildeten Krystallen ab. Ausbeute 115 g. Zur Analyse haben wir die Verbindung aus heissem Alkohol umkrystallisirt; grosse Prismen vom Schmelzp. 124—126°.

0,2209 g gaben 0,5069 CO<sub>2</sub> und 0,0917 H<sub>2</sub>O.

0,2300 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 24° und 752 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N	Gefunden
C	62,82	62,59
H	4,62	4,61
N	7,38	7,52

*Darstellung des Diazoanhydrids.* In eine auf etwa 45° gehaltene Lösung von 400 g concentrirter Schwefelsäure in 1500 g Wasser trägt man 100 g fein zerriebenes Isonitrosobenzoylacetonein und fügt im Laufe von fünf bis sechs Stunden 100 g schwach amalgamirte Zinkfeile in Portionen hinzu. Man hält die Flüssigkeit, deren Temperatur 45° betragen soll, noch weitere fünf Stunden mittelst Rührwerkes in Bewegung bis das Zink nahezu aufgebraucht ist, kühlt auf 0° ab und filtrirt von dem ausgeschiedenen Harz ab. Das Filtrat wird auf —4° gebracht und mit 40 g Natriumnitrit, welches in 250 g Wasser gelöst ist, tropfenweise zersetzt (Dauer zwei bis drei Stunden). Man lässt die Mischung sodann eine Stunde bei —4° stehen und filtrirt von der ausgeschiedenen braunen Krystallmasse, deren Gewicht durchschnittlich 50 g beträgt, ab. Daraus können durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol 40 g fast reines Diazoanhydrid gewonnen werden, wenn man die dunkel gefärbten Mutterlaugen aufarbeitet. Bei der Ausführung der Versuche in kleinerem Maassstabe, namentlich zur Winterszeit, wurden wiederholt bessere Ausbeuten erzielt.

Die reine Verbindung bildet nahezu weisse Tafeln mit schwachem Stich ins Grüngelbe und schmilzt bei 65—66°.

0,1595 g gaben 0,3725 CO<sub>2</sub> und 0,0607 H<sub>2</sub>O.

0,1510 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 12° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$	Gefunden
C	63,83	63,69
H	4,25	4,23
N	14,89	15,03

*Molekulargewichtsbestimmung.*

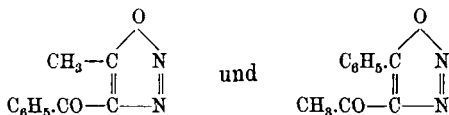
- I. 0,1762 g, in 20 g Benzol, drückten den Erstarrungspunkt um 0,24° herunter.  
 II. 0,3446 g, in 20 g Benzol, drückten den Erstarrungspunkt um 0,47° herunter.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$	Gefunden
M	188	187

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und concentrirter Salzsäure und wird aus letzterer durch Wasser wieder ausgefällt. Unlöslich in kalter Natronlauge, wird sie beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure unter Stickstoffentwicklung zersetzt; in letzterem Falle tritt der stechende Geruch nach Chloracetophenon auf. In verdünnt alkoholischer Lösung wird sie von Natriumsulfit, essigsäurem Kalium oder Schwefelwasserstoff kaum angegriffen. Jod ist auch in heisser Lösung ohne Einwirkung. Die Verbindung zersetzt sich auch beim vorsichtigen Erhitzen äusserst lebhaft unter Bildung eines amorphen Körpers und eines nach Methylbenzylketon riechenden Oels, reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme und färbt eine heisse, verdünnt alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphtolnatrium tief blau.

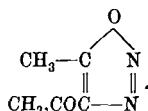
Kochende Natronlauge zersetzt sie in Essigsäure, Benzoesäure und harzige Producte; Ammoniak führt sie in Diazoacetophenon über.

Für das Diazoanhydrid kommen nach seiner Bildungsweise die Formeln



in Betracht, von denen erstere nach dem Gesamtbilde, welches die Verbindung in ihren Reactionen darbietet, als richtig angesehen werden kann; freilich gestatten die einzelnen Umsetzungen wegen der Aufspaltung des Ringes keinen absolut sicheren Rückschluss. Die Oxydation einer Seitenkette erwies sich als undurchführbar.

#### Anhydrid des Diazoacetylacetons,



Zur Darstellung des *Isonitrosoacetylacetons* suspendirt man 50 g Acetylaceton in 500 ccm siebenprocentiger Schwefelsäure und lässt unter Umschütteln eine Lösung von 35 g Natriumnitrit in 150 g Wasser in dünnem Strahle einfließen. Mit Aether entzieht man der Flüssigkeit die Isonitrosoverbindung, welche beim Verdunsten des Lösungsmittels alsbald krystallinisch erstarrt. Ausbeute 50 g. Die Verbindung zeigte den von Zanetti<sup>9)</sup> angegebenen Schmelzp. 75°.

*Diazoanhydrid.* Die Lösung von 10 g Isonitrosoacetylaceton in 100 g 30 procentiger Schwefelsäure wurde unter guter Kühlung mit 15 g Zinkfeile reducirt, sodann filtrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und bei 0° mit 6 g Natriumnitrit, in 30 g Wasser gelöst, diazotirt. Man schüttelt die Flüssigkeit drei bis vier Mal mit Aether aus, wäscht die ätherischen Auszüge mit sehr verdünnter, eiskalter Natronlauge, destillirt den grössten Theil des Aethers ab und entfernt den Rest des letzteren mittelst eines Luftstromes. Gewicht des Oeles 4—5 g.

Die Verbindung bildet ein schwach gelb gefärbtes, in dem dreifachen Volumen Wasser lösliches Oel von eigenartigem Geruch. Es hält hartnäckig etwas Dimethyldiacetylpyrazin zurück und dementsprechend haben wir bei den Analysen Werthe erhalten, welche für Stickstoff um 1—2 pC. zu niedrig, für

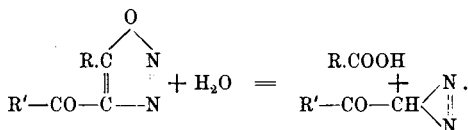
<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 598 R.

Kohlenstoff um den gleichen Betrag zu hoch ausfielen. Die Zusammensetzung der Verbindung, wie sie in obiger Formel zum Ausdruck kommt, ist indessen durch einzelne wohlcharakterisirte Abkömmlinge genügend festgestellt<sup>10)</sup>.

## II. Spaltung der Diazoanhydride.

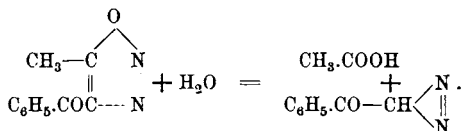
### 1. Verhalten gegen kalte alkalische Lösungen.

Es ist in der Einleitung bereits darauf hingewiesen worden, dass die Diazoverbindungen in alkalischer Lösung in aliphatische Diazoverbindungen zerfallen können:



In diesem Sinne wirkt, wie bereits früher mitgeteilt wurde<sup>11)</sup>, Natronlauge oder Barytwasser auf das Diazoanhydrid der Tetronsäure ein. Ebenso verhält sich das Acetessigester-diazoanhydrid, welches in Essigsäure und ein Salz zerfällt, das nur diazoessigsäures Salz sein kann, denn es geht mit Salzsäure in Chloressigsäure, mit Schwefelsäure in Glycolsäure über.

Dass einzelne, hydrolytisch weitgehend gespaltene Salze z. B. der Phenole dieselbe Umsetzung bewirken würden, war vorauszusehen. Auch Ammoniak kann die gleiche Spaltung veranlassen; so führt es das Diazoanhydrid des Benzoylacetons glatt in Diazoacetophenon über:



Ammoniak vermag aber noch in anderer Art zu wirken und es muss bis jetzt unentschieden bleiben, ob hierfür die

<sup>10)</sup> Ueber die Eigenschaften der ganz reinen Verbindung hoffe ich später Mittheilungen machen zu können. W.

<sup>11)</sup> Diese Annalen **312**, 146.

Versuchsbedingungen oder die Natur des einzelnen Diazoanhydrids von ausschlaggebender Bedeutung sind.

a. 5 g *Diazoacetessigesteranhydrid* lösten sich beim Schütteln mit einer kalt gesättigten Barytlösung, enthaltend 15 g Baryt, mit gelber Farbe, ohne Gasentwicklung langsam auf. Nach 24 stündigem Stehen hatte die Flüssigkeit einen gelben, voluminösen Niederschlag<sup>12)</sup> abgesetzt, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat entwickelte beim Kochen lebhaft Stickstoff, desgleichen beim Ansäuern mit Salzsäure bei 0° und gab dann an Aether eine leicht flüchtige, chlorhaltige Säure ab, die sich durch ihren Schmelzp. 62—63° und sonstiges Verhalten als Chlor-essigsäure zu erkennen gab.

Der grössere Theil des alkalischen Filtrates wurde bei 0° mit Schwefelsäure genau ausgefällt und dabei lebhaft Stickstoffentwicklung beobachtet. Die vom Baryumsulfat befreite Lösung liess bei der Destillation eine Säure übergehen, welche mit Hilfe ihres Silbersalzes als Essigsäure bestimmt wurde.

0,1427 g gaben 0,0922 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_3H_3O_2Ag$	
Ag	64,66	64,61

Der Destillationsrückstand, mit Calciumcarbonat abgesättigt, schied beim Eindampfen die charakteristischen Formen des glycolsäuren Calciums ab.

0,1614 g, lufttrocken, verloren bei 140° 0,0465 und gaben 0,0820  $CaSO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_6O_6Ca + 4\frac{1}{3}H_2O$	
$H_2O$	29,10	28,81
Ca	14,92	14,93

b. *Diazoacetophenon*,  $C_6H_5.CO.CHN_2$ . Diese von *Angeli*<sup>13)</sup> aus Amidoacetophenon dargestellte Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von sehr verdünnter Natronlauge oder

<sup>12)</sup> Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Säure schmolz bei etwa 128° unter Gasentwicklung und erwies sich als frei von Stickstoff.

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1715.

Phenolsalzen, besser von Ammoniak auf das Anhydrid des Diazobenzoylaceton. Beim Uebergiessen des letzteren mit der dreifachen Menge concentrirten Ammoniaks verflüssigen sich die Krystalle zunächst und das neugebildete Product scheidet sich im Verlaufe von ein bis zwei Tagen in gelben Tafeln ab, deren Menge sich beim Verdunsten des grössten Theils des Ammoniaks vermehrt<sup>14)</sup>. Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie.

Die Verbindung besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und bildet, aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, grosse, gelbe Nadeln oder Tafeln vom Schmelzpt. 49—50°.

0,1812 g gaben 0,4386 CO<sub>2</sub> und 0,0697 H<sub>2</sub>O.

0,1510 g „ 24,5 ccm Stickgas bei 13° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ON <sub>2</sub>	
C	65,75	66,01
H	4,10	4,22
N	19,18	18,97

Das Diazoacetophenon löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol, weniger leicht in kaltem Ligroïn, schwer in Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Natronlauge tief roth, von Ammoniak unter gleichzeitigem Zusatz von Zinkstaub blau gefärbt. Die essigsäure Lösung nimmt auf Zusatz von Zinkstaub eine rosa Farbe an und lässt dann beim Eintropfen in Natronlauge einen carmoisinrothen Körper ausfallen. Ein Semicarbazon konnten wir nicht erhalten.

Es war uns erwünscht, das Verhalten des Diazoacetophenons gegen Jodlösung und kalte verdünnte Schwefelsäure studiren zu können, zwei Substanzen, welche die Diazoanhydride *nicht* angreifen. Dabei ergab sich, dass, wie schon Angeli bemerkte, das Diazoacetophenon nicht der Klasse der Diazoanhydride angehören kann.

<sup>14)</sup> In dem ammoniakalischen Filtrat der Krystalle lässt sich neben Essigsäure auch etwas Benzoësäure nachweisen.

Verdünnte, kalte *Schwefelsäure* zersetzt das Diazoacetophenon sehr leicht unter lebhafter Stickstoffentwicklung in das von Zincke zuerst dargestellte Benzoylcarbinol. Letzteres schmolz nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei  $73^{\circ}$ , wasserfrei bei  $84-85^{\circ}$  und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0,1739 g, wasserfrei, gaben 0,4510  $\text{CO}_2$  und 0,0933  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	
C	70,59	70,73
H	5,89	5,96

*Jod* wirkt auf die kalte Lösung des Diazoacetophenons in wasserfreiem Chloroform nicht oder nur äusserst langsam ein; in der Wärme werden jedoch unter Stickstoffentwicklung rasch zwei At. Jod aufgebraucht. Das beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende jodhaltige Oel dürfte identisch sein mit dem von Collet<sup>16)</sup> dargestellten Dijodacetophenon.

Während die Verbindung sich im Lichte recht gut hält, wird sie in Lösung von Chloroform oder Aether, auch bei Abschluss des Wassers, bei zerstreutem Tageslichte sehr leicht in Jod zersetzt. Die concentrirte Lösung in Chloroform färbt sich schon bei kurzer Belichtung und lässt nach einigen Stunden Jod auskrystallisiren; verdampft man dann das Chloroform an der Luft, so bleiben neben Jod und einem nach Carbylamin riechenden Oele lange Nadeln des Phenylglyoxals zurück. Es ist also an Stelle des Jods ein Sauerstoffatom getreten.

Nach Entfernung des Jods mittelst schwefliger Säure wurden die Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt.

1,0410 g gaben 0,3251  $\text{CO}_2$  und 0,0657  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
C	63,16	62,88
H	5,27	5,17

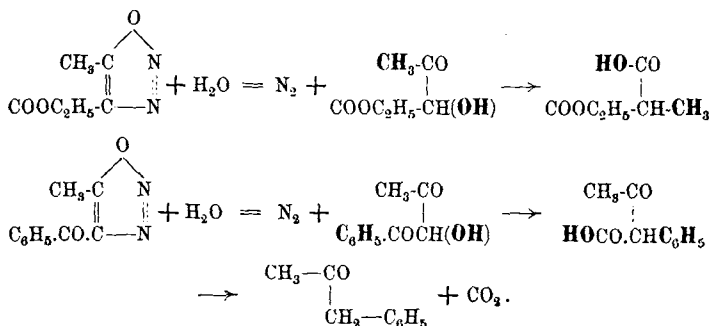
<sup>16)</sup> Bull. Soc. chim. [3] **23**, 831.

Das Phenylglyoxal schmolz bei 72—73° und zeigte alle von v. Pechmann<sup>16)</sup> angegebenen Eigenschaften, insbesondere das starke Reductionsvermögen gegen Silberlösung und das charakteristische Verhalten gegen Ammoniak (Bildung eines weissen, schwer löslichen Körpers).

## 2. Verhalten der Diazoanhydride gegen Wasser und bei der Destillation.

Kochendes Wasser führt das Anhydrid des Diazobenzoylacetons in Methylbenzylketon, das Anhydrid des Diazoacetessigesters in den sauren Isobernsteinsäureäthylester über. Die gleiche Umsetzung erleidet das Acetessigesterdiazoanhydrid beim vorsichtigen Erhitzen; nur verwandelt sich hierbei ein Theil des sauren Esters in den neutralen Isobernsteinsäureester, ganz analog dem leicht erfolgenden Uebergange von saurem Oxalsäureester in den neutralen<sup>17)</sup>.

Diese eigenartige Umlagerung der Diazoanhydride kann auf die Reaction bezogen werden, welche dem Uebergange von Pinakon in Pinakolin oder von Benzil in Benzilsäure zu Grunde liegt: eine Hydroxylgruppe tauscht ihren Platz mit einer Methyl- bzw. Phenylgruppe aus.



Dass in letzterem Falle nicht die Methyl-, sondern die Phenylgruppe wandert, ist auffällig.

<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2904.

<sup>17)</sup> Anschütz, diese Annalen **254**, 1.



a. Das Anhydrid des Diazoacetessigesters wird durch kochendes Wasser langsam zersetzt und hinterlässt beim Eindampfen einen sauren Syrup, welcher beim Verseifen Isobernsteinsäure (Schmelzp. 132°) giebt; der Syrup ist also offenbar der saure Ester der Isobernsteinsäure.

Das Diazoanhydrid zersetzt sich oberhalb 110° äusserst stürmisch. Zur Mässigung der Reaction haben wir es im Destillationskölbchen zunächst einige Stunden mittelst gesättigter, kochender Kochsalzlösung erhitzt, wobei eine stetige Gasentwicklung zu bemerken war, und sodann über freier Flamme abdestillirt. Als Rückstand blieb eine kohlige Masse; das Destillat bildete ein wasserhelles Oel, dessen Gewicht nur etwa den sechsten Theil des angewandten Diazoanhydrids betrug. Dem Destillat konnte mit Kaliumcarbonatlösung ausser einer sehr flüchtigen, nach Propionsäure riechenden Säure noch eine syrupförmige Substanz entzogen werden, welche bei der Verseifung Isobernsteinsäure (Schmelzp. 132°) lieferte und demnach der saure Ester dieser Säure war.

Bei der fractionirten Destillation des mit Kaliumcarbonat behandelten Oeles ging ein kleiner Theil bei 90—110° über, welcher wahrscheinlich Propionsäureäthylester enthielt, dann stieg das Thermometer stetig auf 190°, und bei 190—200° destillirte die Hauptmenge über. Der geringe Rest siedete bis 250°.

Aus der Fraction 190—200° liess sich leicht eine bei 196—197° siedende Flüssigkeit isoliren, welche sich durch die Analyse und Verhalten als der bekannte neutrale Isobernsteinsäureäthylester erwies.

0,2302 g gaben 0,4657 CO<sub>2</sub> und 0,1660 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	
C	55,17	55,17
H	8,04	8,01

Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene Isobernsteinsäure bildete nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Benzol kleine Prismen oder Täfelchen vom Schmelzp. 132°.

0,2095 g gaben 0,3147 CO<sub>2</sub> und 0,0961 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	
C	40,68	40,96
H	5,08	5,09

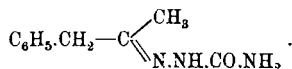
b. *Zersetzung des Anhydrids des Diazobenzoylaceton*s durch Wasser. Wenn man das Anhydrid mit der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung (Kohlensäure und wahrscheinlich auch Stickstoff) beendet ist und dann abdestillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein leicht flüchtiges Oel über, dem sich mit Kaliumcarbonat etwas Benzoësäure entziehen lässt. Bei der Destillation des Oeles erhält man einen kleinen Vorlauf von 200—210°, der grösste Theil geht bei 210—212° über und bildet eine wasserhelle, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Analyse führte zur Formel C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O.

0,1465 g gaben 0,4320 CO<sub>2</sub> und 0,1008 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	
C	80,59	80,42
H	7,47	7,64

Da das Methylbenzylketon und das Aethylphenylketon sich in ihren Siedepunkten nicht so unterscheiden und besonders charakteristische Abkömmlinge von beiden nicht bekannt sind, so haben wir zur Entscheidung der Frage, mit welchem der beiden Ketone unsere Verbindung identisch ist, die schön krystallisirenden Semicarbazone herangezogen. Dabei ergab sich zu unserer Ueberraschung die Identität des Oeles mit Methylbenzylketon.

*Semicarbazon des Methylbenzylketons,*



Dieser Körper fiel beim gelinden Erwärmen äquimolekularer Mengen des obigen Oeles, salzsauren Semicarbazids und essigsauren Natriums in verdünnt alkoholischer Lösung aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir es in Form

weisser, prismatischer oder verästelter Krystalle, welche bei 188—189° schmolzen.

0,1543 g gaben 0,3561 CO<sub>2</sub> und 0,0970 H<sub>2</sub>O.

0,0620 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub>	
C	62,82	62,94
H	6,81	6,99
N	21,99	22,11

Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in concentrirter Salzsäure und daraus mit Wasser fällbar; unlöslich in Natronlauge.

Dasselbe Semicarbazon entstand aus Methylbenzylketon, welches durch Destillation von essigsäurem und phenylessigsäurem Calcium dargestellt worden war. Es schmolz bei 188—189° und zeigte genau dieselbe Krystallform wie die obige Verbindung.

0,1758 g gaben 0,4072 CO<sub>2</sub> und 0,1085 H<sub>2</sub>O.

0,1206 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub>	
C	62,82	63,17
H	6,81	6,86
N	21,99	22,27

*Semicarbazon des Aethylphenylketons.* Diese Verbindung haben wir zum Vergleich aus dem käuflichen Aethylphenylketon in der obigen Weise dargestellt. Aus heissem Alkohol krystallisiert, bildet es radial angeordnete Nadeln, welche beim Reiben elektrisch werden. Es schmilzt bei 178—179°.

0,1747 g gaben 0,4033 CO<sub>2</sub> und 0,1109 H<sub>2</sub>O.

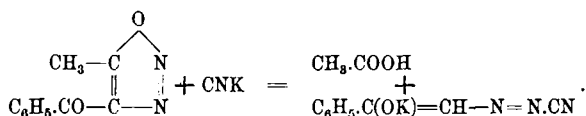
0,1332 g „ 25,4 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub>	
C	62,82	62,96
H	6,81	7,05
N	21,99	22,07

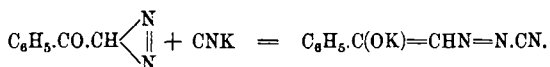
Schwer löslich in Aether, Alkohol und Natronlauge, leicht in concentrirter Salzsäure.

### 3. Verhalten des Benzoylaceton-diazoanhydrids und des Diazoacetophenons gegen Cyankalium.

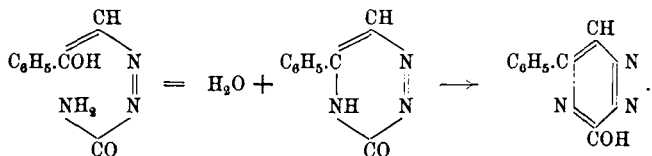
Cyankalium wirkt auf das Diazoanhydrid spaltend ein und wird dann additionell aufgenommen; es entsteht ein gelbes Kaliumsalz einer nahezu farblosen, sehr starken Säure, welche beim Erwärmen mit Natronlauge wieder Blausäure abspaltet. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Interessant ist, dass dasselbe Salz sich auch als Additionsproduct aus Diazoacetophenon und Cyankalium bildet:



Abgesehen von der hellen Farbe, gleicht das Cyanid den von Hantzsch<sup>18)</sup> eingehend untersuchten Azocyaniden der aromatischen Reihe und giebt wie diese ausserordentlich leicht Additionsproducte, von denen das durch Aufnahme von Wasser entstehende Säureamid untersucht wurde. Letzteres ist ein fast farbloser Körper, der sich in kalter Natronlauge mit gelber Farbe löst und beim Kochen sehr leicht in Phenylhydroxytriazin übergeht:



Diese Reaction entspricht der von Thiele und Stange<sup>19)</sup> aufgefundenen Synthese von Diphenyloxytriazin aus Benzil und Semicarbazid.

<sup>18)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2072, 670.

<sup>19)</sup> Diese Annalen **283**, 1.

Die Farblosigkeit des Cyanids und Amids kann Zweifel entstehen lassen, ob die Verbindungen sich von der Azoforn ableiten oder ob sie Hydrazone sind. Bis jetzt neige ich ersterer Auffassung zu, doch kann erst die eingehende Untersuchung, welche auch auf andere Diazoanhydride, aliphatische Diazokörper und Diazobenzolimid ausgedehnt worden ist, hierüber Aufklärung bringen.

*Acetphenonazocyanid*,  $C_6H_5.CO.CH_2.N=N.CN.$

Das Salz dieser Verbindung entsteht, wenn man in die heisse Lösung von vier Theilen Benzoylaceton diazoanhydrid in zehn Theilen Alkohol drei Theile Cyankalium, in gleichem Gewicht Wasser gelöst, eingiesst. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Salzes, welches nach mehrstündigem Stehen und Abkühlung des Gemisches auf  $0^{\circ}$  abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen wird. Aus der Mutterlauge kann noch etwas weniger reines Salz gewonnen werden. 4 g Diazoanhydrid liefern 4—4,2 g Salz (berechnet 4,6 g).

Dasselbe Salz bildet sich unter den gleichen Bedingungen auch aus Diazoacetophenon.

Aus dem doppelten Gewicht heissen Wassers umkrystallisirt, stellt das Salz prachtvolle, glänzende, gelbe Täfelchen vor, welche auch in Alkohol etwas löslich sind und beim Erhitzen oder in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure schwach verpuffen.

0,1995 g gaben 0,0819  $K_2SO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9ON_3K$	
K	18,48	18,4

Die wässrige Lösung reagirt neutral, giebt mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit essigsauerm Blei einen gelben, flockigen Niederschlag; Silbernitrat ruft eine gelbe, schleimige Fällung hervor, welche bald eine ziegelrothe Farbe annimmt und in verdünnter Salpetersäure ziemlich schwer löslich ist. Beim Kochen des Salzes mit Natronlauge entsteht Blausäure.

*Säure.* Wenn man die eiskalte Lösung des Salzes tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt, so fällt ein gelbes Oel aus, das bald zu einer braunen, mit sehr viel Harz untermischten Krystallmasse erstarrt. Lässt man dagegen die sehr verdünnte Salzlösung in kalte, überschüssige Schwefelsäure eintropfen, so scheidet sich die Säure in Form farbloser, silberglänzender Blättchen ab, welche bei raschem Abfiltriren und Trocknen auf Thon einige Zeit farblos bleiben, um später eine gelbgraue Farbe anzunehmen. Das Umkrystallisiren aus lauwarmem Alkohol ist mit grossen Verlusten verbunden, weil aus der Mutterlauge, welche viel in Lösung hält, nur stark verharzte Producte herauskommen.

0,1930 g gaben 0,4444 CO<sub>2</sub> und 0,0714 H<sub>2</sub>O.

0,1546 g „ 33,4 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub>	
C	62,42	62,79
H	4,04	4,10
N	24,27	24,41

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol, schwer in Ligroin und Wasser; die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid schwach roth gefärbt. Aus Alkohol krystallisirt sie in silbergrauen, glänzenden Blättchen aus, welche bei 72° unter Aufschäumen sich in eine dunkle Masse verwandeln, desgleichen beim Kochen mit Wasser. Sie löst sich leicht in Soda oder Natronlauge mit gelber Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt.

Bei der Titration in sehr verdünnter alkoholischer Lösung (Indicator Phenolphthalein) erwies sie sich als einbasische Säure; der Farbumschlag war sehr scharf.

0,2222 g brauchten 12,74 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; für die einbasische Säure berechnen sich 12,8 ccm.

Sie löst sich sehr leicht in concentrirter Salzsäure und wird dabei in neue, bisher nicht näher untersuchte Verbindungen übergeführt.

Sie verpufft beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure, löst sich in 50 procentiger Schwefelsäure auf und Wasser scheidet daraus das im Folgenden beschriebene Amid aus. Letzteres entsteht auch beim Kochen der Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure.

**Acetophenonazocarbonamid** <sup>20)</sup>,



Zur Darstellung dieser Substanz braucht man nicht von dem freien Cyanid auszugehen; man giesst die Lösung von einem Theile des Kaliumsalzes in 15 Theilen Wasser langsam in siedend heisse Schwefelsäure (15 Theile 1 : 5) ein und filtrirt die noch heisse Flüssigkeit von den ausgeschiedenen, nahezu farblosen Blättchen ab. Das Gewicht beträgt nahezu die Hälfte des angewandten Salzes. Die Mutterlauge giebt beim Abkühlen auf 0° noch eine weitere Krystallisation derselben Substanz, die aber durch einen gelben, amorphen Körper verunreinigt ist. Zur Analyse wurde die Substanz aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt und in Form schwach gelblich gefärbter, glänzender Blättchen erhalten, welche bei 210° etwas sintern, um bei 217° unter Gasentwicklung zu schmelzen.

0,2070 g gaben 0,4281 CO<sub>2</sub> und 0,0888 H<sub>2</sub>O.

0,1160 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

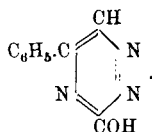
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	56,6	56,40
H	4,7	4,76
N	22,0	22,06

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Solventien schwer löslich und giebt keine Eisenchloridfärbung. Kalte, concentrirte Salzsäure nimmt sie nur langsam auf, rasch in der Wärme, und Wasser scheidet sie daraus unverändert ab. Von kalter Sodalösung wird sie kaum angegriffen, beim Aufkochen löst sie sich und fällt beim Erkalten wieder aus. Kalte Natronlauge

<sup>20)</sup> Oder Semicarbazon des Phenylglyoxals?

löst die Verbindung leicht auf und lässt sie bei sofortigem Zusatz einer Säure wieder ausfallen. Kurzes Kochen mit Natronlauge oder concentrirter Kaliumcarbonatlösung verwandelt sie in das

*Phenylhydroxytriazin,*



Beim Ansäuern der gelbroth gefärbten alkalischen Lösung fällt diese Verbindung aus und kann aus kochendem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden. Aus Wasser kommt sie in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln heraus, welche bei 234° schmelzen.

0,1592 g gaben 0,3650 CO<sub>2</sub> und 0,0576 H<sub>2</sub>O.

0,1555 g „ 33,5 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ON <sub>3</sub>	
C	62,42	62,52
H	4,04	4,02
N	24,27	24,38

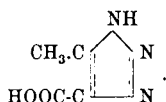
Schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Chloroform. Beim raschen Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung in Form feiner Nadeln ab, welche sich nach einiger Zeit zu kleinen Täfelchen zusammenschliessen. Giebt keine Eisenchloridfärbung. Sie löst sich in überschüssiger Soda langsam auf und wird durch Kohlensäure unverändert ausgefällt. Auch concentrirte Salzsäure nimmt sie leicht auf.

### III. 1,2,3-Triazole. (Pyrro-(a,b)-diazole.)

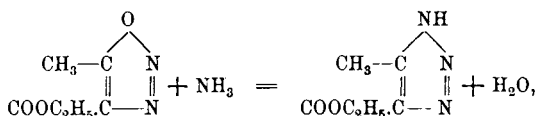
#### Verhalten des Acetessigesterdiazooanhydrids gegen Ammoniak.

Ammoniak vermag je nach Auswahl der Versuchsbedingungen auf das Anhydrid auf zwei verschiedene Weisen einzuwirken.



1. *Methyltriazolcarbonsäure*,

Der Aethylester dieser Säure bildet sich nach der Gleichung:



wenn man das Diazoanhydrid mit dem gleichen Gewicht essigsaurem Ammonium in verdünnter alkoholischer Lösung 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und zeitweise etwas Ammoniak hinzufügt. Man filtrirt die rothbraune Lösung von dem ausgeschiedenen Ester ab und gewinnt durch Eindampfen der Mutterlauge nach Zusatz von Salzsäure noch eine zweite, aber dunkler gefärbte Krystallisation. Das Gewicht beträgt etwa die Hälfte des benutzten Anhydrids.

Aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisirt der Ester in weissen Prismen, welche bei 161—162° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$	Gefunden
C	46,45	46,5
H	5,80	5,64
N	27,10	27,33

Der Ester löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und heissem Wasser und besitzt schwach saure Eigenschaften; Sodalösung nimmt ihn sehr leicht auf und lässt ihn beim Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder ausfallen.

Die durch Verseifen des Esters mit starker Kalilauge gewonnene *Methyltriazolcarbonsäure* wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt; sie bildet farblose, breite Nadeln oder Tafeln, welche ein Mol. Wasser enthalten und über Schwefelsäure nur langsam verwittern.

0,2179 g, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0264 g und gaben 0,2691 CO<sub>2</sub> und 0,0693 H<sub>2</sub>O.

0,1501 g, lufttrocken, gaben 37,8 ccm Stickgas bei 15° und 749 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
H <sub>2</sub> O	12,41	—	12,11
C	—	37,80	38,32
H	—	3,93	4,02
N	28,96	—	29,06

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether, Chloroform und Benzol. Sie schmilzt bei sehr raschem Erhitzen unter rapider Zersetzung bei 235°; bei langsamem Erhitzen beginnt die Zersetzung schon bei etwa 220°.

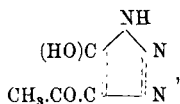
Die Säure geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine Dicarbonsäure über, welche sich als identisch mit der von Bladin<sup>21)</sup> entdeckten, auch von Zincke<sup>22)</sup> untersuchten Triazoldicarbonsäure erwies. Letztere schmolz bei 201° unter Gasentwicklung und enthielt zwei Mol. Wasser.

0,1977 g, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0369 g.

0,1316 g, „ gaben 25,2 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> + 2 H <sub>2</sub> O		
H <sub>2</sub> O	18,65		18,66
N	21,76		21,7

## 2. Hydroxyacetyltriazol,



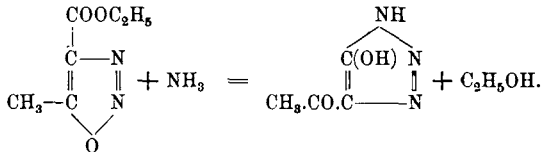
bildet sich neben andern Producten, wenn man die kalte wässrige Lösung des Diazoacetessigesteranhydrids — 8 g in 300 g Wasser — mit 8 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt und einige Wochen sich selber überlässt. Beim Eindunsten der

<sup>21)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2737.

<sup>22)</sup> Diese Annalen **291**, 341; **303**, 318.

Flüssigkeit bleibt das Ammoniumsalz als gelbliche Masse zurück, aus der die freie Verbindung nach Zusatz von Salzsäure durch wiederholtes Ausäthern gewonnen werden kann. Erwärmen der Lösung auf 50—60° beschleunigt die Umsetzung, doch sind hierfür die besten Versuchsbedingungen noch nicht ermittelt.

Die Reaction, bei der vielleicht das Amid des Acetessigsäurediazoanhydrids eine Rolle spielt, verläuft nach der Gleichung:



Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, stellt die Verbindung farblose Nadeln oder spitze, kleine Prismen vor, die bei 128—129° unter sehr langsamer Gasentwicklung schmelzen.

0,1514 g gaben 0,2102 CO<sub>2</sub> und 0,0575 H<sub>2</sub>O.

0,1210 g „ 35,0 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	
C	37,80	37,85
H	3,93	4,21
N	33,07	32,92

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol und warmem Wasser, etwas weniger leicht in kaltem Wasser, schwer in Aether, Chloroform und Benzol. Sie giebt eine tiefrothe Eisenchloridfärbung, welche erst auf Zusatz von sehr viel Salzsäure verblasst und bezüglich der Intensität an Rhodaneisen erinnert.

Bei der Titration (Indicator: Phenolphthalein) verhält sie sich wie eine starke einbasische Säure:

0,1155 g brauchten 8,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge, während sich 8,9 ccm berechnen.

Aus der neutralisirten Lösung fällt Silbernitrat ein sehr schwer lösliches, weisses Silbersalz aus.

Die stark saure Natur und grosse Beständigkeit der Verbindung gegen heisse Natronlauge schliessen die Möglichkeit, dass das Amid des Acetessigsäurediazoanhydrids vorliegen könnte,

aus. Heisse verdünnte Salzsäure zersetzt die Verbindung unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniak.

Das *Semicarbazon* fällt aus der mit salzsaurem Semicarbazid versetzten wässrigen Lösung des Körpers alsbald aus und krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadelchen, welche bei 201° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,0878 g gaben 35,2 ccm Stickgas bei 20° und 749 mm Druck.

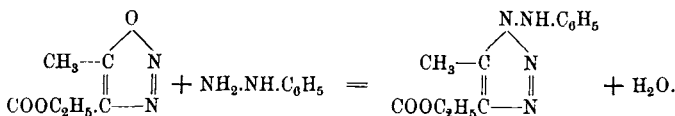
	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_8O_2N_6$	
N	45,6	45,2

Die heisse alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün, die wässrige Lösung blau gefärbt. Das Semicarbazon löst sich leicht in kohlensaurem Natrium und hat den Charakter eines Phenols.

### 1-Anilido-2,3-triazole.

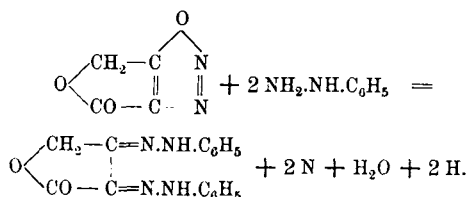
#### Verhalten der Diazoanhydride von Acetessigester und Tetrensäure gegen Hydrazine.

Phenylhydrazin setzt sich mit Acetessigesterdiazoanhydrid sehr leicht um nach der Gleichung:



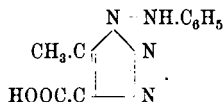
Das unsymmetrische Methylphenylhydrazin verhält sich analog, ein Beweis dafür, dass nicht beide Stickstoffatome in den Ring eingetreten sind.

Neben dieser Reaction läuft eine zweite her, welche beim Diazotetrensäureanhydrid ganz in den Vordergrund tritt; die Stickstoffatome werden durch zwei Hydrazongruppen ersetzt:



Dementsprechend liefert das Diazoacetessigesteranhydrid ausser dem Anilidotriazolderivat auch das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-ketopyrazolons.

1-Anilido-5-methyltriazol-4-carbonsäure,



*Aethylester.* Dieser entsteht leicht und in guter Ausbeute, wenn man einen Theil Diazoacetessigesteranhydrid mit einem Theile Eisessig und 0,7 Theilen Phenylhydrazin einige Tage stehen lässt oder  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Vorsichtiger Zusatz von Wasser scheidet aus dem Reactionsproducte eine krystallinische Masse ab, welche sich als ein Gemenge rother und farbloser Nadeln zu erkennen giebt. Der rothe Körper lässt sich mit Aether leicht ausziehen und erweist sich als identisch mit Knorr's<sup>23)</sup> Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons. Lange, orangerothe Nadeln aus Alkohol, Schmelzpunkt 155°.

0,1206 g gaben 21,4 ccm Stickgas bei 17° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_4$	
N	20,14	20,17

Der in Aether schwer lösliche Theil wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und in Form farbloser Nadeln vom Schmelzp. 162° erhalten.

0,2135 g gaben 0,4568  $\text{CO}_2$  und 0,1047  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1877 g „ 37,2 ccm Stickgas bei 15° und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$	
C	58,55	58,35
H	5,7	5,45
N	22,76	22,71

Der Ester der Anilidomethyltriazolcarbonsäure löst sich leicht in Chloroform, heissem Alkohol und concentrirter Salz-

<sup>23)</sup> Diese Annalen **238**, 183.

säure, schwer in Aether und Wasser. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von Kaliumbichromat eine violette Färbung an, die bald in Braun umschlägt.

*Anilidomethyltriazolcarbonsäure.* Die durch Verseifen des Esters gewonnene Säure krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln oder atlasglänzenden Blättern, welche ein Mol. Wasser enthalten, in wasserfreiem Zustande bei 162° schmelzen, also denselben Schmelzpunkt zeigen wie der Ester.

0,1780 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0132 g.

0,1460 g, „ gaben 30 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

0,1792 g, wasserfrei, gaben 0,3658 CO<sub>2</sub> und 0,0758 H<sub>2</sub>O.

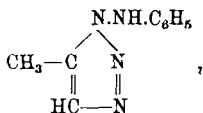
	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	
H <sub>2</sub> O	7,5	—	7,41
C	—	55,04	55,66
H	—	4,58	4,69
N	23,72	—	23,51

*Titration:* Indicator Phenolphthalein. 0,2256 g, lufttrocken, brauchten 9,55 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; für die einbasische Säure berechnen sich 9,5 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und concentrirter Salzsäure, ziemlich schwer in Aether und heissem Wasser. Durch Alkohol und Schwefelsäure wird sie leicht in den Ester vom Schmelzp. 162° zurückverwandelt.

Das Silbersalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

*1-Anilido-5-methyltriazol,*



bildet sich bei dreistündigem Erhitzen der vorbeschriebenen Anilidomethyltriazolcarbonsäure mit dem 15fachen Gewicht Wasser auf 190°. Der Rohrinhalt enthält Harz, untermischt mit langen Nadeln ausgeschieden, welche man wiederholt mit

Wasser auskocht, wobei ein braunes Oel ungelöst bleibt. Das Filtrat wird mit Soda schwach alkalisch gemacht, um die unveränderte Säure abzutrennen, und etwas eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung aus; zur Analyse wurde sie aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

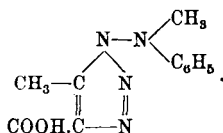
0,1576 g gaben 0,3600 CO<sub>2</sub> und 0,0832 H<sub>2</sub>O.

0,2118 g „ 58,1 ccm Stickgas bei 12° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	
C	62,06	62,29
H	5,75	5,86
N	32,18	32,34

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser und besitzt nur schwach basische Eigenschaften; aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure wird sie mit Wasser unverändert ausgefällt.

*1-Methylanilido-5-methyltriazol-4-carbonsäure,*



5 g Anhydrid des Diazoacetessigesters wurden mit 6 g Eisessig und 3,5 g unsymmetrischem Methylphenylhydrazin  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, sodann mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess, nachdem ihr durch Schütteln mit Salzsäure das überschüssige Hydrazin entzogen war, beim Verdunsten ein gelbrothes Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Wir haben den öligen Ester mit Natronlauge verseift und die erhaltene Säure aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1736 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0126 g und gaben 0,3342 CO<sub>2</sub> und 0,0700 H<sub>2</sub>O.

0,2041 g, lufttrocken, gaben 37,0 ccm Stickgas bei 5° und 766 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{11}H_{12}O_2N_4 + H_2O$	$C_{11}H_{12}O_2N_4$	
H <sub>2</sub> O	7,20	—	7,25
C	—	56,89	56,61
H	—	5,17	4,82
N	22,40	—	22,35

0,1775 g, lufttrocken, brauchten zur Neutralisation 7,18 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; berechnet für die einbasische Säure 7,1 ccm.

Die Säure bildet farblose Nadelchen oder Täfelchen, welche wasserhaltig bei 125° unter Gasentwicklung schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 148°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und concentrirter Salzsäure, schwer in Aether und Wasser. Die neutralisirte Säurelösung wird durch Silbernitrat gefällt. Der aus reiner Säure mittelst Alkohol und Schwefelsäure dargestellte Aethylester bildet ein Oel. —

Unsere Bemühungen, das *Diazotetronsäureanhydrid* in einen Abkömmling des Triazols überzuführen, waren erfolglos. Trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen erhielten wir aus dem Anhydrid und Phenylhydrazin neben viel harzigen Producten nur das früher beschriebene Osazon des Diketobutyrolactons<sup>24)</sup>, das sich durch seinen Schmelzp. 244° und die Bildung zweier Modificationen (gelbe und rothe Nadeln) leicht identificiren liess.

0,1200 g gaben 20,1 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{14}O_2N_4$	
N	19,0	18,78

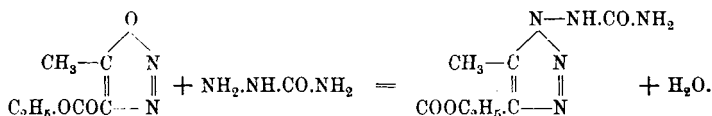
### 1-Carbamid-2,3-triazole.

#### Verhalten der Diazoanhydride von Acetessigester und Acetylaceton gegen Semicarbazid.

Aehnlich dem Phenylhydrazin wirkt auch Semicarbazid auf die Diazoanhydride ein:

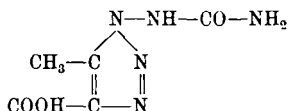
<sup>24)</sup> Diese Annalen **312**, 158.





Die von uns dargestellten Triazolderivate, bei denen an Stelle des Imidwasserstoffs die Harnstoffgruppe sich befindet, sind eigenthümlicher Weise schwache Säuren; sie lösen sich in Natriumcarbonat auf.

*1-Carbamid-5-methyltriazol-4-carbonsäure,*



*Aethylester.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Theile Diazoacetessigesteranhydrids und salzsauren Semicarbazids in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht der Ester dieser Säure neben einer kleinen Menge einer anderen, nicht näher untersuchten Substanz. Er krystallisirt beim Erkalten der Lösung zum grossen Theile aus, der Rest wird beim Verdunsten der Mutterlauge gewonnen. Aus heissem Alkohol oder Wasser krystallisirt er in feinen, weissen Nadeln, welche bei 201° schmelzen. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergaben Werthe, welche auf die Formel des Esters C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> gut stimmten.

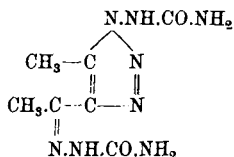
Der Ester wird von kaltem Kaliumcarbonat leicht aufgenommen und beim Einleiten von Kohlensäure unverändert ausgefällt.

*Carbamidmethyltriazolcarbonsäure.* Diese Säure, durch Verseifen des Esters mit kochender Natronlauge erhalten, krystallisirt aus wenig heissem Wasser in glänzenden Prismen, welche bei 205° unter Bräunung hoch gehen und im Vacuum keinen Gewichtsverlust erleiden.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	
C	32,43	32,9
H	3,78	4,0
N	37,83	37,9

Die Säure löst sich schwer in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Wasser; das Silbersalz wird durch Silbernitrat als weisser, sehr schwer löslicher, gallertartiger Niederschlag ausgefällt.

*Semicarbazon des 1-Carbamid-4-acetyl-5-methyltriazols,*



Diese Verbindung scheidet sich aus der wässrigen Lösung von Diazoacetylacetonanhydrid in überschüssigem salzsaurem Semicarbazid im Laufe von drei bis vier Tagen aus; sie bildet, aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln, welche bei 268° unter Gasentwicklung und Bräunung schmelzen.

0,2100 g gaben 0,2717 CO<sub>2</sub> und 0,0890 H<sub>2</sub>O.

0,1119 g „ 43,8 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.

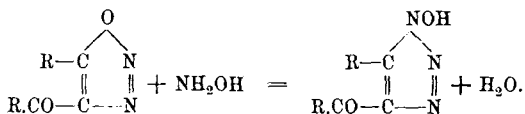
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	
C	35,00	35,29
H	5,00	4,74
N	46,66	46,13

Die Krystalle lösen sich schwer in Aether, Alkohol und Wasser, leicht in concentrirter Salzsäure und werden aus letzter Lösung bei sofortigem Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. In kalter Sodalösung unlöslich, werden sie davon in der Wärme aufgenommen, desgleichen von kalter Natronlauge; Kohlensäure fällt sie aus dieser Lösung wieder aus.

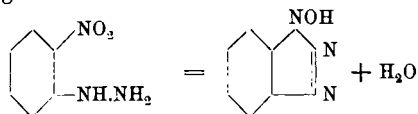
**Azimidole (1-Hydroxy-2,3-triazole).**

**Einwirkung der Diazoanhydride auf Hydroxylamin.**

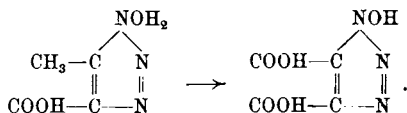
Hydroxylamin führt die Diazoanhydride in Azimidole über:



Das Benzimidol wurde gleichzeitig von Nietzki und Braunschweig<sup>25)</sup> und von Zincke<sup>26)</sup> aus o-Nitrophenylhydrazin dargestellt:

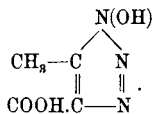


und von Zincke und Schwarz<sup>27)</sup> durch Oxydation in Azimidoläthylendicarbonsäure übergeführt, welche bisher der einzige Vertreter der monocyclischen Azimidole war. Unter den drei für das Benzimidol in Betracht kommenden Formeln geben Nietzki und Zincke der obigen den Vorzug. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus der von uns aufgefundenen Bildungsweise und Ueberführbarkeit der Methylazimidolcarbonsäure in Zincke's Dicarbonsäure:



Die Azimidole sind starke Säuren, welche sich scharf titiren lassen und rothe Eisenchloridfärbung geben.

5-Methylazimidolcarbonsäure<sup>28)</sup>,



*Aethylester.* Salzsaures oder freies Hydroxylamin wirken auf das Anhydrid des Diazoacetessigesters bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam ein; es ist zweckmässiger in der Wärme zu operiren, obwohl hierbei ein Theil des Anhydrids unter Stickstoffentwicklung zerfällt.

<sup>25)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3381.

<sup>26)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 329.

<sup>27)</sup> Diese Annalen **311**, 329.

<sup>28)</sup> Nach der von Nietzki und Zincke eingeführten Bezeichnungswiese würde diese Säure Azimidolpropylencarbonsäure zu nennen sein.

Zu der wässrigen Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g calcinirter Soda giebt man 5 g Anhydrid und soviel Alkohol, dass die Flüssigkeit homogen wird, und erhitzt acht Stunden am Rückflusskühler in kochendem Wasser. Man dampft zur Verjagung des Alkohols etwas ein und krystallisirt den beim Erkalten der Flüssigkeit anfangs ölig ausfallenden, aber bald erstarrenden Ester aus heissem, sehr verdünntem Alkohol um. Der Ester bildet grosse, wasserhelle Prismen, welche bei  $147^{\circ}$  bis  $148^{\circ}$  schmelzen und eine rothe Eisenchloridfärbung geben.

0,2263 g gaben 0,3478  $\text{CO}_2$  und 0,1110  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1102 g „ 23,5 ccm Stickgas bei  $13^{\circ}$  und 747 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$	Gefunden
C	42,10	41,91
H	5,26	5,44
N	24,56	24,76

Bei der Titration, Indicator Phenolphthalein, giebt sich der Ester als starke einbasische Säure zu erkennen:

0,1361 g brauchten 7,9 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; berechnet 7,9 ccm.

Er ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und heissem Wasser, schwer in Aether; zersetzt mit Leichtigkeit Alkalicarbonate und wird auch von concentrirter Salzsäure aufgenommen. Beim Verseifen mit heisser Natronlauge liefert er die zugehörige

*Methylazimidolcarbonsäure*. Da diese Säure in Wasser ziemlich leicht löslich ist und sich mit Aether nur schlecht ausschütteln lässt, so haben wir die alkalische Lösung mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit Silbernitrat gefällt und das Silber-salz mit Salzsäure zersetzt. Die Carbonsäure krystallisirt aus wenig heissem Wasser in glänzenden Prismen aus, welche ein Mol. Wasser enthalten.

I. 0,1930 g, lufttrocken, verloren bei  $105^{\circ}$  0,0220 g.

0,2062 g, „ gaben 0,2238  $\text{CO}_2$  und 0,0752  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1408 g, „ „ 32,4 ccm Stickgas bei  $21^{\circ}$  und 752 mm Druck.

II. 0,1706 g, wasserfrei, gaben 0,2076  $\text{CO}_2$  und 0,0512  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_4H_5O_3N_3 + H_2O$	$C_4H_5O_3N_3$	I.	II.
H <sub>2</sub> O	11,18	—	11,39	—
C	29,81	33,56	29,60	33,18
H	4,34	3,49	4,05	3,33
N	26,08	—	25,91	—

Bei der Titration, Indicator Phenolphthalein, verhält sich die Monocarbonsäure als zweibasische Säure:

0,1262 g brauchten 15,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; es berechnen sich 15,6 ccm.

Die wasserfreie Säure färbt sich bei 200° etwas und geht bei 205° unter Bräunung hoch. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Sie reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und giebt in wässriger Lösung mit essigsauerm Blei oder Silbernitrat weisse Niederschläge. Das aus der neutralisirten Säurelösung ausgefällte Silbersalz hat die Zusammensetzung  $C_4H_3O_3N_3Ag_2$ .

0,2560 g, bei 105° getrocknet, gaben 0,1552 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_3O_3N_3 \cdot Ag_2$	
Ag	60,5	60,62

#### *Azimidoldicarbonsäure.*

Die Methylazimidolcarbonensäure wird in heisser alkoholischer Lösung durch Kaliumpermanganat sehr leicht in die Dicarbonensäure übergeführt. Die Isolirung der Säure versuchten wir anfänglich auf dem von Zincke angegebenen Wege zu erreichen, indem wir aus der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung das Silbersalz ausfällten und letzteres aus Salpetersäure umkrystallisirten. Das so erhaltene Silbersalz war indessen nicht frei von Kalium und gab bei der Zersetzung mit Salzsäure neben der freien Säure das von Zincke schon analysirte, in Nadeln krystallisirende saure Kaliumsalz. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt.

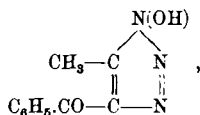
0,1514 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0122 g und gaben 0,0578  $K_2SO_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_2O_6N_3K + H_2O$	
H <sub>2</sub> O	7,86	8,05
K	17,02	17,10

Zur Gewinnung der Säure haben wir die concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit überschüssiger 50procentiger Schwefelsäure zersetzt und acht bis zehn Mal mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure krystallisirte aus wenig heissem Wasser in weissen Blättchen, welche lufttrocken bei 91—92° schmolzen, in wasserfreiem Zustande bei 150° rasch in die Höhe gingen, genau den Angaben Zincke's entsprechend. Von einer Analyse konnte deshalb Abstand genommen werden.

Die wasserfreie Säure nimmt an der Luft das Wasser wieder auf, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, schwer in Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung röthet Tropäolinpapier, wird durch Eisenchlorid roth gefärbt und giebt mit Baryumchlorid und essigsaurem Blei sehr schwer lösliche Niederschläge.

*5-Methyl-4-benzoylazimidol,*



wurde bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Diazobenzoylacetonanhydrid in kalter, verdünnt alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt aus viel kochendem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, aus heissem verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 180° etwas sintern und bei 190° unter Braunfärbung hoch gehen.

0,1822 g gaben 0,3962 CO<sub>2</sub> und 0,0731 H<sub>2</sub>O.

0,1010 g „ 18 ccm Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9O_2N_3$	
C	59,11	59,31
H	4,43	4,46
N	20,69	20,90

Bei der Titration, Indicator Phenolphthalein, verhält sich die Substanz wie eine einbasische Säure:

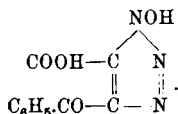
0,1960 g brauchten: in kalter alkoholischer Lösung 9,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; es berechnen sich 9,5 ccm.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, kohlensaurem Natrium und heisser, concentrirter Salzsäure und kommt aus letzterer beim Erkalten in langen Nadeln wieder heraus. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die grosse Beständigkeit gegen heisse Natronlauge oder heisse Salzsäure lässt erkennen, dass die Oximgruppe nicht in die Seitenkette eingetreten ist, d. h. dass nicht das Oxim des Diazoanhydrids vorliegt.

Aus der neutralisirten Lösung fällt Silbernitrat das Salz als flockigen Niederschlag aus, der beim Erwärmen krystallinisch wird. Das Salz verpufft beim Erhitzen.

*4-Benzoylazimidolcarbonsäure,*



2 g Methylbenzoylazimidol wurden in alkalischer Lösung mit 6,4 g Kaliumpermanganat in der Wärme oxydirt; die Einwirkung erfolgt ziemlich langsam. Das stark eingedampfte Filtrat des Hyperoxyds liess auf Zusatz von Schwefelsäure ein Kaliumsalz ausfallen, das, mit starker Schwefelsäure in Lösung gebracht, an Aether sehr leicht die Carbonsäure abgab. Letztere wurde in wenig warmem Wasser gelöst und unter Abkühlung mit concentrirter Salzsäure versetzt, wobei sie in Form farbloser, tafelförmiger Krystalle herauskam.

0,1662 g gaben 0,3145  $\text{CO}_2$  und 0,0473  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1190 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

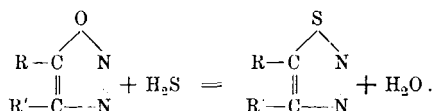




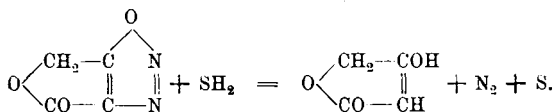
Die Verbindung sintert etwas von 208° an und geht bei 213° unter Bräunung lebhaft hoch; sie löst sich schwer in Alkohol, Aether, Chloroform und Wasser, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in concentrirter Salzsäure oder Sodalösung. Die wässrige Lösung giebt rothe Eisenchloridfärbung und lässt, nach der Neutralisation mit Natronlauge, mit Silbernitrat einen weissen, gallertartigen Niederschlag ausfallen.

#### IV. Thiodiazole.

Thiodiazole entstehen bei der Einwirkung sehr verdünnter, kalter Ammoniumhydrosulfidlösungen auf die Diazoanhydride:



Dass dem Sulfhydrat die Aufgabe zufällt, den Ring zu dem Diazotat aufzuspalten, es pseudokatalytisch zu wirken vermag, geht daraus hervor, dass ganz kleine Quantitäten desselben zur Durchführung der Umsetzungen genügen, wenn man Schwefelwasserstoff, am besten unter Druck, durch die Lösung hindurchleitet. Die Ausbeute an Thiodiazol wird auf diese Weise meist erheblich vergrößert. Nebenbei tritt eine zweite Reaction ein, welche bei dem Diazotetronsäureanhydrid, bezüglich der Endproducte, fast ausschliesslich zur Geltung kommt: Bildung von Stickstoff, Schwefel und Tetronsäure:

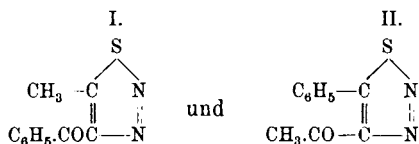


Die von uns dargestellten Thiodiazole sind farblose, meist lichtempfindliche, mit Wasserdämpfen mehr oder weniger leicht flüchtige Verbindungen mit angenehm süsslichem Geruch. Sie verhalten sich wie schwache Basen, werden von Säuren kaum angegriffen, von heisser Natronlauge oder Zinn und Salzsäure aber unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Von den Diazoanhydriden unterscheiden sie sich durch grössere Bestän-

digkeit und geben, analog den Phenylendiazosulfiden, meist mit Quecksilberchlorid gut krystallisirende Doppelverbindungen. In den verdünnt alkoholischen Lösungen der letzteren lässt sich das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff oder Jodkalium nachweisen, während Natronlauge gelbe, schleimige Niederschläge verursacht.

### Methylbenzoylthiodiazol und Phenylacetylthiodiazol.

Unter den im Folgenden beschriebenen Bedingungen erhält man aus dem Anhydrid des Diazobenzoylacetons zwei isomere Thiodiazole, für welche nach der Bildungsweise die Formeln



in Betracht kommen. Bei Beurtheilung der Frage nach der Constitution der beiden Thiodiazole kann man, in Ermangelung exacterer Beweise, auf die Thatsache hinweisen, dass die bei 43° schmelzende Verbindung zwei isomere Semicarbazone, die andere vom Schmelzp. 70° nur eines giebt. Nach den Untersuchungen von Hantzsch<sup>29)</sup> ist die Erscheinung der Stereoisomerie bei den Monoketoximen an das Vorhandensein gewisser Radicale, vor allem Ringcomplexe, gebunden, sie tritt nicht mehr auf, wenn die Ketoximgruppe mit der Methylgruppe verbunden ist. Unter der wahrscheinlich richtigen Voraussetzung, dass die Ursache der Isomerie bei den Oximen und den obigen Semicarbazonen die gleiche ist, wird man dem Thiodiazol (Schmelzp. 43°), von dem sich zwei Semicarbazone ableiten, die Formel I, dem anderen die Formel II beilegen dürfen. Damit in Uebereinstimmung scheint mir auch die Beobachtung zu stehen, dass die hochschmelzende Verbindung (II) sich im Gegensatze zur anderen nicht mit Quecksilberchlorid verbindet.

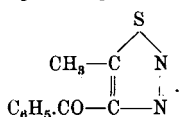
<sup>29)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2322.

Zur Darstellung der beiden Thiodiazole suspendirt man 10 g Benzoylacetondiazoanhydrid in 20 ccm 50 procentigem Alkohol, fügt 10 ccm einer vierprocentigen Ammonsulphhydratlösung hinzu und leitet, unter Abschluss der Luft, in die mit Eis abgekühlte Lösung 20—30 Stunden Schwefelwasserstoff ein.

Das Reactionsproduct scheidet sich bisweilen krystallinisch, meist aber als gelbes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit einer kalt gesättigten, überschüssigen Quecksilberchloridlösung tüchtig geschüttelt wird. Man saugt von dem Niederschlag scharf ab und krystallisirt ihn aus heissem Alkohol um. Die erste Krystallisation, etwa 15 g, schmilzt bei ungefähr 125°; aus der Mutterlauge lässt sich noch etwas desselben Doppelsalzes gewinnen, welches, in wässriger Suspension mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt und mit Aether ausgezogen, das Methylbenzylthiodiazol, Schmelzp. 43°, liefert.

Aus den Mutterlaugen der Quecksilberchloridverbindung erhält man Fractionen, welche bei 60—100° schmelzen und neben der Doppelverbindung freies Phenylacetylthiodiazol enthalten und auf letzteres verarbeitet werden (durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Aether).

*Methylbenzoylthiodiazol,*



Das in der soeben angegebenen Weise aus der Quecksilberchloridverbindung erhaltliche Product erstarrt beim Abkühlen und krystallisirt aus wenig heissem Alkohol in grossen, weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzp. 43°. Aus den letzten Mutterlaugen kamen Gemische der beiden Thiodiazole heraus, welche bei 28—30° und etwas höher schmolzen. 10 g Diazoanhydrid gaben etwa 6 g der reinen Verbindung.

0,1925 g gaben 0,4170 CO<sub>2</sub> und 0,0690 H<sub>2</sub>O.

0,1602 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.

0,1241 g „ 0,1408 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für $C_{10}H_8ON_2S$	Gefunden
C	58,82	59,07
H	3,92	3,98
N	13,73	13,78
S	15,68	15,63

Die Verbindung besitzt einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch, löst sich leicht in Aether und lauwarmem Alkohol, sehr schwer in Wasser, und färbt sich am zerstreuten Tageslichte nach sehr kurzer Zeit gelb und dann roth. Die Lösung in concentrirter Salzsäure trübt sich beim gelinden Erwärmen und scheidet auf Zusatz von Wasser die Verbindung unverändert wieder ab. Sehr beständig gegen kochende Säuren und kalte Natronlauge, wird sie in heisser alkoholischer Lösung durch Natronlauge sehr leicht zersetzt, wobei die Flüssigkeit eine blauviolette, bald ins Braune umschlagende Färbung annimmt. Die salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Zinn den Geruch nach Schwefelwasserstoff auftreten. Concentrirte Salpetersäure führt sie bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure in einen sehr schön krystallisirenden, bei etwa  $112^{\circ}$  schmelzenden Körper über, der wohl ein Nitroproduct sein dürfte.

Mit Wasserdämpfen ist das Thiodiazol nur langsam flüchtig und zersetzt sich bei der Destillation in einen braunen, harzigen Körper.

*Quecksilberchloriddoppelverbindung*,  $C_{10}H_8ON_2S.HgCl_2$ . Sie fällt aus der concentrirten alkoholischen Lösung des Thiodiazols auf Zusatz von Sublimatlösung aus und bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, farblose, lichtempfindliche Nadeln, welche bei  $129-130^{\circ}$  zu trübem Oel schmelzen. Beim Kochen mit Wasser dissociirt sie.

0,2276 g gaben 0,1104  $BaSO_4$ .

0,2530 g „ 0,1236 HgS.

	Berechnet für $C_{10}H_8ON_2S.HgCl_2$	Gefunden
S	6,73	6,66
H	42,11	42,11

*Semicarbazone.* Beide entstehen neben einander, wenn man gleiche Theile Thiodiazol und salzsaures Semicarbazid mit kalter oder warmer verdünnt alkoholischer Lösung zusammenbringt. Die hochschmelzende  $\alpha$ -Verbindung fällt zuerst aus; beim Verdunsten der Mutterlauge scheidet sich eine teigige Masse ab, welche hauptsächlich aus  $\beta$ -Verbindung besteht.

$\alpha$ -*Semicarbazon.* Dieser Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich und kann durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Alkohol leicht rein erhalten werden.

0,1653 g gaben 0,1455 BaSO<sub>4</sub>.

0,0994 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>5</sub> S	
S	12,26	12,09
N	26,82	27,01

Es bildet weisse, lichtempfindliche Nadeln oder beim langsamen Krystallisiren kleine, glänzende, vielseitige Prismen, welche bei 217° mit etwas Gasentwicklung schmelzen. Heisse concentrirte Salzsäure zersetzt es leicht in das ursprüngliche Thiodiazol vom Schmelzp. 43°.

$\beta$ -*Semicarbazon.* Diese Verbindung kann man der oben erwähnten harzigen Masse mittelst kaltem Alkohol entziehen, wobei die  $\alpha$ -Verbindung ungelöst zurückbleibt. Sie bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol feine, zu Kugeln aggregirte Nadelchen, welche bei 149—150° schmelzen und im trocknen Zustande ein kreideartiges Aussehen haben. Im Vacuum findet keine Gewichtsabnahme statt.

0,0662 g gaben 0,0584 BaSO<sub>4</sub>.

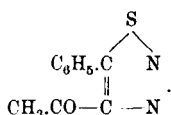
0,0834 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 17° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ON <sub>5</sub> S	
S	12,26	12,11
N	26,82	26,84

Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol und concentrirter Salzsäure und wird beim Erwärmen mit letzterer sehr leicht in das Thiodiazol, Schmelzp. 43°, übergeführt. Sie wird

durch anhaltendes Kochen mit Alkohol nicht in das Isomere übergeführt. Das  $\beta$ -Semicarbazon scheint auch mit Wasser oder Alkohol krystallisiren zu können, denn man erhält bisweilen, unter nicht näher erforschten Bedingungen, neben den kugeligen Krystallen auch kleine, glänzende Prismen oder Tafeln, welche bei  $150^{\circ}$  schmelzen (ohne Gas) und, ins Bad von  $150^{\circ}$  gesteckt, hochgehen. Sie verwittern im Exsiccator und schmelzen dann ebenfalls bei  $150^{\circ}$ .

*Phenylacetylthiodiazol,*



Die Trennung dieser Verbindung von dem Isomeren mit Hülfe von Quecksilberchlorid ist schon beschrieben worden.

Das Thiodiazol krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, weissen, biegsamen Blättern, welche bei  $70^{\circ}$  schmelzen und bezüglich Geruch, Flüssigkeit, Verhalten gegen Säuren und Natronlauge mit dem isomeren Thiodiazol die grösste Aehnlichkeit haben; in den einzelnen Solventien ist es etwas schwerer löslich.

0,1622 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei  $19^{\circ}$  und 757 mm Druck.

0,1613 g „ 0,1834 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>2</sub> S	
N	13,73	13,86
S	15,68	15,61

In verdünnt alkoholischer Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid keine Doppelverbindung. Eine im bestimmten Verhältnisse hergestellte Mischung der beiden Thiodiazole schmilzt ziemlich scharf bei  $28-30^{\circ}$ .

*Semicarbazon* fällt nahezu vollkommen aus, wenn man gleiche Theile Thiodiazol und salzsaures Semicarbazid in verdünntem Alkohol einige Zeit erwärmt und dann erkalten lässt. Es schmolz bei  $206-207^{\circ}$ , nach dem Umkrystallisiren aus viel

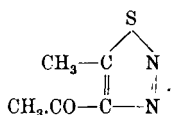
heissem Alkohol bei 207° unter langsamer Gasentwicklung. Eine zweite Verbindung entsteht nicht.

0,1334 g gaben 32 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{11}ON_2S$	
N	26,82	27,0

Lange, weisse Nadeln, welche sich in Aether, Alkohol und Wasser schwer, ziemlich leicht in warmem Chloroform lösen und aus letzterem schön herauskommen. Concentrirte Salzsäure nimmt es leicht auf und spaltet es beim Erwärmen in das Thiodiazol vom Schmelzp. 70°.

*Methylacetylthiodiazol,*



In eine abgekühlte Lösung von 10 g rohem Acetylaceton-diazoanhydrid in 30 g Wasser, welche mit 5 ccm einer vierprocentigen Ammoniumhydrosulfidlösung versetzt war, wurde 16 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die rothe Flüssigkeit entfärbte sich allmählich und schied ein braunes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Aethers mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und tropfenweise mit Quecksilberchloridlösung versetzt wurde. Zuerst fiel ein orangegefärbter Niederschlag aus, von dem abfiltrirt wurde; bei weiterem Zusatz des Quecksilbersalzes schied sich die Doppelverbindung aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die mit Natriumsulfat geschüttelten ätherischen Auszüge hinterliessen beim Verdunsten ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das sich bei der Analyse als reines Methylacetylthiodiazol erwies.

0,1476 g gaben 0,2282  $\text{CO}_2$  und 0,0550  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1741 g „ 30,8 ccm Stickgas bei 24° und 750 mm Druck.

0,2048 g „ 0,3358  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet für $C_5H_6ON_2S$	Gefunden
C	42,25	42,17
H	4,22	4,13
N	19,71	19,75
S	22,53	22,51

Die Verbindung bildet eine bei  $-15^{\circ}$  nicht erstarrende, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich schwer lösliche zu Boden sinkende Flüssigkeit. Sie besitzt einen durchdringenden, nicht unangenehmen Geruch und zersetzt sich bei der Destillation grösstentheils unter Zurücklassung einer harzigen Masse, einen widerlichen Geruch verbreitend. Heisse Natronlauge nimmt sie mit rother Farbe auf und enthält dann Schwefelnatrium.

*Quecksilberchloridverbindung*,  $C_5H_6ON_2S.HgCl_2$ ; sie bildet, aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse, lichtempfindliche Nadeln, welche bei  $127^{\circ}$  zu trübem Oel schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Wasser; Natronlauge fällt aus ihrer Lösung einen gelben, bald grün werdenden Niederschlag aus.

0,3277 g gaben 0,1851 HgS.

0,0971 g „ 0,0561  $BaSO_4$ .

	Berechnet für $C_5H_6ON_2S.HgCl_2$	Gefunden
Hg	48,43	48,68
S	7,75	7,93

Das *Semicarbazon* krystallisirt in flachen, bei  $230^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

Das *Oxim*, mittelst salzsaurem Hydroxylamin in verdünnt alkoholischer Lösung gewonnen, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, bei  $127^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

0,1028 g gaben 23,6 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 747 mm Druck.

0,1647 g „ 0,2412  $BaSO_4$ .

	Berechnet für $C_5H_7ON_3S$	Gefunden
N	26,76	26,79
S	20,38	20,1

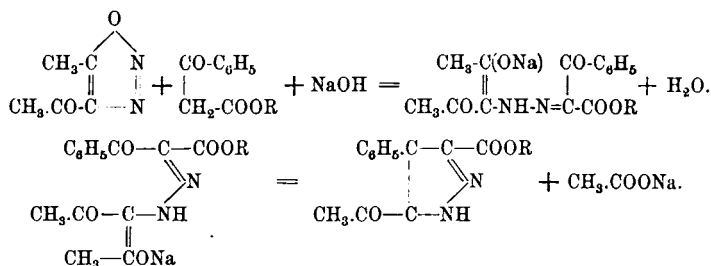


Nach Versuchen des Herrn Kopitzsch lässt sich auch das Anhydrid des Diazoacetessigesters in das Thiodiazolderivat überführen. Der Aethylester der Methylthiodiazolcarbonsäure schmilzt bei 35°, die zugehörige, mit einem Mol. Wasser krystallisirende Säure bei 75°. Das aus letzterer erhaltliche Methylthiodiazol siedet bei 91° unter 38 mm Druck. Hierüber soll später ausführlich berichtet werden.

Die Versuche, aus dem Diazotetrensäureanhydrid ein Thiodiazol zu erhalten, sind bisher fehlgeschlagen. Ammoniumhydrosulfid scheidet aus der Lösung des Diazoanhydrids einen orange gefärbten Körper aus, der auch bei 0° in anhaltender Zersetzung begriffen ist und nach kurzer Frist im wesentlichen aus Schwefel besteht. Im Filtrate lässt sich leicht Tetrensäure nachweisen; daneben entsteht auch etwas Bistetronsäure,  $C_4H_3O_3 \cdot C_4H_3O_3$ .

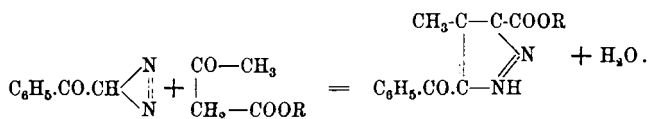
### V. Pyrazole.

Die Diazoanhydride condensiren sich, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, mit  $\beta$ -Diketonen oder  $\beta$ -Ketonsäureestern zu Pyrazolen; dabei entstehen als Zwischenproducte Hydrazone oder Azoverbindungen, deren Umwandlungsphasen bei dem Diazotetrensäureanhydrid genau studirt wurden; bei den übrigen Diazoanhydriden haben wir auf die Isolirung dieser weniger beständigen Zwischenglieder verzichtet. Der Schluss des Pyrazolringes kommt in allen Fällen durch Loslösung eines dem Diazoanhydrid angehörigen Säureradicals zu Stande, z. B.:



Mit Ausnahme eines einzigen Falles ist bei den von uns dargestellten Pyrazolen die Stellung 4 durch die Synthese bestimmt, während sich die Stellung 3 oder 5 hier, wie bei den schon bekannten Pyrazolderivaten, nicht ermitteln liess; bisher gelangte man, wie Knorr<sup>30)</sup> zuerst gefunden hat, bei den Pyrazolsynthesen zu identischen Producten, gleichgültig, ob der Substituent in Stellung 3 oder 5 sich befinden soll.

Aehnlich den Diazoanhydriden wirkt auch das *Diazoacetophenon*. Es entsteht derselbe 4-Methylbenzoylpyrazolcarbon säureester, einerlei ob Acetessigester mit Benzoylacetondiazoanhydrid oder mit Diazoacetophenon combinirt wird:



Die analoge Umsetzung hat kürzlich Klages<sup>31)</sup> bei der Condensation von Diazoessigester mit Acetylaceton beobachtet und als Additionsreaction im Sinne der Curtius-Buchnerschen Pyrazolinsynthese gedeutet. Diese Auffassung kann richtig sein. Man wird sich aber jedenfalls die Frage vorzulegen haben, ob nicht auch hier durch Vermittelung der Diazotate intermediär Hydrazone oder Azoverbindungen entstehen. Wenn bisher auch die Darstellung solcher Diazotate<sup>32)</sup> aus den aliphatischen Diazoverbindungen und Alkali nicht gelang, so ist es doch, im Hinblick auf das Verhalten von Cyankalium gegen Diazoacetophenon, nicht unwahrscheinlich, dass Diazotate sich bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande bilden und in Lösungen bestehen können.

Die von uns dargestellten Pyrazole, welche Acyle oder Estergruppen in Stellung 3 oder 5 haben, besitzen im Gegensatz zum Pyrazol saure Eigenschaften. Sie geben keine Eisen-

<sup>30)</sup> Diese Annalen **279**, 190; **306**, 344; Buchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 31.

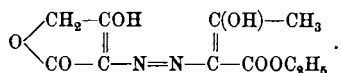
<sup>31)</sup> Journ. f. pract. Chem. **65**, 387.

<sup>32)</sup> Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 897.

chloridfärbung, lösen sich spielend leicht in Natronlauge, etwas weniger leicht in kohlensaurem Natrium und werden daraus durch Kohlensäure langsam ausgefällt. Bezüglich der Leichtigkeit, mit der sie von Soda aufgenommen werden, machen sich graduelle Unterschiede bemerkbar, für welche eine Gesetzmässigkeit sich erst wird feststellen lassen, wenn die Stellung 3, 5 bekannt sein wird. Uebrigens hat L. Knorr, wie er mir mittheilte, schon beobachtet, dass der Eintritt von Halogenen oder der Nitrogruppe in den Pyrazolring den äusserst schwach sauren Charakter des Pyrazols verstärkt.

**Verhalten des Diazotetrone Säureanhydrids gegen  
Acetessigester.**

*Tetrone Säureazoacetessigester* <sup>33)</sup>,



Das orange gefärbte Kaliumsalz des Esters fällt alsbald aus, wenn man die heissen alkoholischen Lösungen gleicher Theile Diazoanhydrid, Acetessigester und essigsäures Kalium vermischt. Man saugt ab, löst das Salz in warmem Wasser, fällt mit Salzsäure die Säure aus und kühlt sofort mit Eis. Aus 3 g Diazoanhydrid werden 4 g der Säure gewonnen. Aus heissem, starkem Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure gelbe, verfilzte Nadeln, welche bei 128° schmelzen.

0,1456 g gaben 0,2527 CO<sub>2</sub> und 0,0672 H<sub>2</sub>O.

0,1128 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
C	46,87	47,32
H	4,68	5,12
N	10,93	11,30

In Aether, kaltem Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslich, wird sie von Kaliumcarbonat sofort aufgenommen und

<sup>33)</sup> Die Salze leiten sich wahrscheinlich von der Azoform ab, die freie Säure könnte aber auch ein Hydrazon sein.



carbonsäure verseift. Letztere schmolz bei 315° und gab folgende Werthe:

0,1376 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0133 g und gaben 18,5 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.

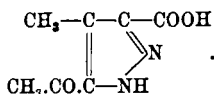
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_6O_4N_2 + H_2O$	
H <sub>2</sub> O	9,57	9,66
N	14,89	15,26

### Pyrazole aus Acetylaceton diazoanhydrid.

Zur Umsetzung wurden molekulare Mengen des Anhydrids,  $\beta$ -Diketons und Natriumhydroxyds in kalter oder erwärmter wässriger Lösung verwendet.

### Condensation von Acetylaceton diazoanhydrid mit Acetessigester.

#### 4-Methylpyrazol-3,5-acetylcarbonsäure,



Der *Aethylester*<sup>36)</sup> dieser Säure entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man 2 g Anhydrid, 2 g Acetessigester und 0,6 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser 1½ Stunden auf 50—60° erwärmt. Die beim Ansäuern ausfallenden Krystalle werden zur Abtrennung der durch theilweise Verseifung entstandenen Säure mit wenig sehr verdünnter Sodalösung angerieben und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,2116 g gaben 0,4288 CO<sub>2</sub> und 0,1179 H<sub>2</sub>O.

0,1850 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 15° und 734 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{12}O_3N_2$	
C	55,10	55,26
H	6,12	6,23
N	14,29	14,38

<sup>36)</sup> Dieser Ester, die zugehörige Säure und deren Oxydationsproduct sind inzwischen auch von Klages dargestellt worden. Journ. f. pract. Chem. **65**, 387.

Der Ester bildet farblose, wollige, in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, welche bei 121° schmelzen; er wird von einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung ziemlich leicht aufgenommen und daraus durch Kohlensäure ausgefällt. Beim Verseifen entsteht die zugehörige Säure, welche man direct erhält, wenn bei der Condensation des Anhydrids die doppelte Menge Natriumhydroxyd genommen wird.

*Säure.* Sie krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in Form spitzer Prismen oder breiter Nadeln, welche bei 235° ohne Gasentwicklung schmelzen und ein Mol. Wasser enthalten.

0,2015 g, lufttrocken, gaben 0,3342 CO<sub>2</sub> und 0,0951 H<sub>2</sub>O.

0,1862 g, „ verloren bei 110° 0,0182 g.

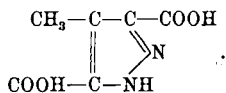
0,1678 g, wasserfrei, gaben 24 ccm Stickgas bei 13° und 739 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
H <sub>2</sub> O	9,68	—	9,77
C	45,26	—	45,23
H	5,37	—	5,28
N	—	16,60	16,67

*Titration:* 0,2313 g, lufttrocken, brauchten 12,4 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; für die einbasische Säure C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O berechnen sich 12,44 ccm.

Die Säure löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und concentrirter Salzsäure und wird aus letzterer durch Wasser wieder ausgefällt. Sie lässt sich mittelst Kaliumpermanganat sehr leicht überführen in die

4-Methylpyrazol-3,5-dicarbonsäure,



2,5 g 4-Methylacetylpyrazolcarbonsäure wurden in Kalilauge gelöst und mit 6 g Kaliumpermanganat (fünfprocentige Lösung) in gelinder Wärme oxydirt. Das eingedampfte Filtrat des Hyperoxyds gab nach dem Ansäuern mit überschüssiger

starker Schwefelsäure an Aether sehr langsam 2 g Krystalle ab, welche zur Analyse aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. Enthält ein Mol. Wasser.

0,1787 g, lufttrocken, verloren bei 110° 0,0167 g und gaben 0,2526 CO<sub>2</sub> und 0,0533 H<sub>2</sub>O.

0,1980 g, lufttrocken, gaben 25,2 ccm Stickgas bei 12° und 744 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	
H <sub>2</sub> O	9,57	—	9,35
C	—	42,35	42,57
H	—	3,53	3,68
N	14,89	—	14,93

Titration: 0,1860 g, lufttrocken, brauchten 19,8 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Natronlauge; die zweibasische Säure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O verlangt 19,8 ccm.

Die Säure bildet lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich bei 308° zu bräunen beginnen und bei raschem Erhitzen bei 315° hoch gehen. Sie löst sich in etwa 25 Theilen kochenden Wassers, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform. Die neutralisirte Lösung wird durch Silbernitrat flockig, durch Bleiacetat körnig gefällt; Baryumchlorid scheidet charakteristische, kreuzförmig verbundene, in kochendem Wasser schwer lösliche Prismen aus. Das Calciumsalz ist leichter löslich und bildet zu Büscheln verbundene Nadeln.

Der Beweis dafür, dass es sich hier um Pyrazolabkömmlinge handelt, wird durch die Ueberführbarkeit der Säure in die bekannte Pyrazoltricarbonsäure gegeben; die Stellung 4 der Methylgruppe ist durch die Synthese bestimmt.

Die Pyrazoltricarbonsäure wurde bei der Oxydation der Dicarbonsäure in heisser, sehr concentrirter Lösung mittelst Kaliumpermanganat dargestellt. Sie liess sich dem eingedampften, mit überschüssiger, 50 procentiger Schwefelsäure versetzten Filtrat des Hyperoxyds mittelst Aether entziehen und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser rein erhalten. Dieselbe

erwies sich als identisch mit der von Buchner<sup>36)</sup> entdeckten, später von Rosengarten<sup>37)</sup> untersuchten Pyrazoltricarbonsäure.

0,2068 g, lufttrocken, verloren bei 130° 0,0319 g und gaben 0,2331 CO<sub>2</sub> und 0,0323 H<sub>2</sub>O.

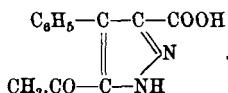
	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
H <sub>2</sub> O	15,25	—	15,43
C	—	36,00	36,35
H	—	2,00	2,06

Titration: 0,1641 g, lufttrocken, brauchten 20,7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; berechnet 20,8 ccm.

In Wasser leicht lösliche Prismen, welche bei 230° hoch gehen; aus der wässrigen Lösung fallen Baryum- und Calciumchlorid die Salze in langen Nadeln aus.

*Condensation von Acetylaceton-diazoanhydrid mit Benzoylessigester.*

*4-Phenylpyrazol-3,5-acetylcarbonsäure,*



Der *Aethylester* der Säure wurde erhalten bei sechstägigem Stehen von 3 g Anhydrid, 4 g Benzoylessigester und 0,8 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Bei vorsichtigem Ansäuern der stark abgekühlten Flüssigkeit kamen 3 g Krystalle heraus, welche in kohlen-saurem Natrium aufgenommen, daraus mit Kohlensäure gefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden.

0,1650 g gaben 0,3958 CO<sub>2</sub> und 0,0814 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		
C	65,11		65,42
H	5,42		5,51

Der Ester krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 113° schmelzen und sich in Aether, Alkohol und

<sup>36)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 842.

<sup>37)</sup> Diese Annalen **279**, 241.



Benzol leicht lösen; auch überschüssige Sodalösung nimmt ihn ziemlich leicht auf.

Die *Phenylacetylpyrazolcarbonsäure*, durch Verseifen des Esters mittelst Natronlauge erhalten, kommt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen oder federartig verwachsenen, breiten Nadeln heraus vom Schmelzp. 208°.

0,1637 g gaben 0,3769 CO<sub>2</sub> und 0,0646 H<sub>2</sub>O.

0,1638 g „ 17,8 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

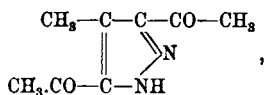
	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	62,62	62,79
H	4,35	4,41
N	12,17	12,43

*Titration*: 0,1505 g brauchten 6,45 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub> n-Natronlauge; für die einbasische Säure berechnen sich 6,5 ccm.

Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser; aus der neutralisirten Lösung scheiden Silbernitrat und Bleiacetat weisse, flockige Niederschläge aus.

*Condensation des Acetylaceton-diazoanhydrids mit Acetylaceton.*

4-Methyl-3,5-diacetylpyrazol,



wurde durch 1½-stündiges Erwärmen von 2 g Anhydrid, 1,6 g Acetylaceton und 0,6 g Natriumhydroxyd in 30 g Wasser auf 50° gewonnen. Die beim Ansäuern ausfallenden Krystalle (2 g) bildeten nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol weisse, in Aether, Alkohol und concentrirter Salzsäure leicht, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln, welche ein Mol. Wasser enthielten.

0,2248 g, lufttrocken, verloren im Vacuum 0,0222 g und gaben 0,4254 CO<sub>2</sub> und 0,1089 H<sub>2</sub>O.

0,2120 g, lufttrocken, gaben 27,7 ccm Stickgas bei 13° und 750 mm Druck.



weise krystallinische Masse, welche auf Thon aufgedrückt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmelzp. 134°.

0,2003 g gaben 0,5000 CO<sub>2</sub> und 0,0962 H<sub>2</sub>O.

0,1589 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck. .

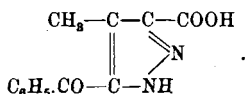
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	68,42	68,08
H	5,26	5,37
N	12,28	12,36

Weisse Nadeln, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich; wird von kohlensaurem Natrium ziemlich leicht aufgenommen.

Zufolge der Synthese kann die Verbindung 4-Phenyl-3,5-diacetylpyrazol oder 4-Methyl-3,5-acetylbenzoylpyrazol sein, sie muss also bei der Oxydation entweder die 4-Phenylpyrazoldicarbonsäure oder die 3-Benzoyl-4,5-dicarbonsäure liefern; beide Säuren sind bekannt. Wir haben den uns noch zur Verfügung gebliebenen Rest von 0,3 g reiner Verbindung mit Kaliumpermanganat oxydirt, die entstandene Säure mit Aether ausgeschüttelt und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Sie bildete kleine, kugelförmige Krystalle, welche nach ihrem Schmelzpunkt 243° (unter Gasentwicklung) identisch sind mit der von Buchner<sup>38)</sup> kurz beschriebenen 4-Phenylpyrazoldicarbonsäure. Sie löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser, ziemlich leicht in Aether und giebt in wässriger Lösung mit Silbernitrat oder essigsaurem Blei weisse, flockige Niederschläge.

#### Pyrazole aus Benzoylaceton diazoanhydrid.

##### 4-Methylpyrazol-3,5-benzoylcarbon säure,



*Aethylester.* Der Ester wird erhalten, wenn man 9,4 g Anhydrid und 6,5 g Acetessigester mit 25 ccm kaltem Alkohol übergiesst und 4 g Natriumhydroxyd, in 10 g Wasser gelöst,

<sup>38)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 260; **35**, 34.

sehr langsam hinzufügt. Man lässt die rothe Flüssigkeit 12 Stunden bei niedriger Temperatur stehen und scheidet nach Zusatz von Wasser durch Einleiten von Kohlensäure den Ester ab. Ausbeute 9 g. Die Verbindung stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar vom Schmelzp. 119—120°.

0,2520 g gaben 0,6015 CO<sub>2</sub> und 0,1250 H<sub>2</sub>O.

0,1981 g „ 18,8 ccm Stickgas bei 14° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
C	65,11	65,10
H	5,43	5,51
N	10,85	11,00

Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser; Natriumcarbonatlösung nimmt den Ester langsam auf. Das Natriumsalz krystallisirt aus warmer Natronlauge in glänzenden Täfelchen aus, welche durch Wasser in den Ester zurückverwandelt werden.

Der Ester entsteht in weniger guter Ausbeute auch bei der Einwirkung von Diazoacetophenon auf Acetessigester unter den angegebenen Bedingungen. Schmelzp. 119—120°.

0,2124 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 20° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
N	10,85	10,93

Die *Methylbenzoylpyrazolcarbonsäure* wird bei anhaltendem Kochen des Esters mit Natronlauge erhalten und fällt beim Ansäuern als klumpige Masse nieder. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie in farblosen, zu blumenkohlartigen Gebilden verwachsenen Nadeln vom Schmelzp. 233°.

0,2607 g gaben 0,6002 CO<sub>2</sub> und 0,1045 H<sub>2</sub>O.

0,1632 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 12° und 748 mm Druck.

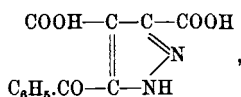
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	
C	62,61	62,78
H	4,35	4,45
N	12,18	12,31

*Titration:* 0,2147 g brauchten in alkoholischer Lösung 9,3 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge; die einbasische Säure verlangt 9,3 ccm.

Die Säure löst sich leicht in Aether, ziemlich schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser. In der wässrigen Lösung erzeugen Silbernitrat, Blei-, Baryum- und Calciumsalze anscheinend amorphe Niederschläge, welche beim Kochen krystallinische Structur annehmen.

Die Säure geht bei der Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in warmer alkalischer Lösung leicht in

*5-Benzoylpyrazol-3,4-dicarbonsäure,*



über. Sie fällt beim Ansäuern als zähe, teigige Masse aus und kann durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Eisessig in Form dicker, prismatischer Krystalle erhalten werden, welche bei 220° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2186 g gaben 0,4410 CO<sub>2</sub> und 0,0665 H<sub>2</sub>O.

0,1656 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 14° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
C	55,38	55,02
H	3,08	3,38
N	10,77	10,76

0,0912 g brauchten zum Absättigen 7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge, d. i. die für die einbasische Säure berechnete Menge.

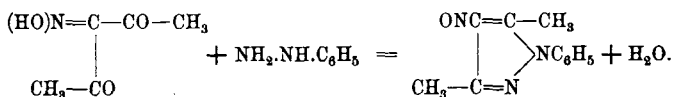
Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether und Wasser. Die neutralisirte Säurelösung giebt mit Silber- und Bleisalzen schwer lösliche Niederschläge. Baryumchlorid fällt Flocken aus, die beim Erhitzen krystallinisch werden; Calciumchlorid scheidet aus der kochenden Lösung Nadeln des Calciumsalzes aus.



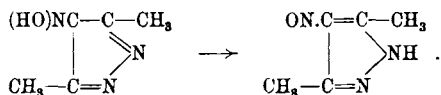
## VI. Anhang.

## Versuche mit Isonitrosoacetylaceton.

Bei unseren ersten Orientierungsversuchen zur Gewinnung des Acetylaceton-diazoanhydrids haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche uns veranlassen, das Verhalten von Isonitrosoacetylaceton gegen Hydrazin und Phenylhydrazin kennen zu lernen. Wir erhielten bei diesen Umsetzungen blau oder grün gefärbte Nitrosopyrazole, welche nach der Knorr'schen Pyrazolsynthese entstehen. Interessant ist dabei nur, dass beim Ringschluss ein Wasserstoffatom von der Isonitrosogruppe weggeholt wird, letztere also in die Nitrosogruppe übergeht. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isonitrosoacetylaceton muss dieses Wasserstoffatom zur Wasserbildung herangezogen werden, wenn der Pyrazolring zu Stande kommen soll:



Die Umsetzung des Isonitrosoacetylacetons mit Hydrazin könnte dagegen zu einem Isonitrosopyrazolderivate führen; dass in Wirklichkeit ein Nitrosoproduct entsteht, zeigt an, wie gering die Neigung zur Bildung eines solchen Systems ist:



Diese 4-Nitrosopyrazole werden durch concentrirte Salpetersäure sehr leicht in die entsprechenden, farblosen 4-Nitropyrazole übergeführt.

Hydroxylamin verwandelt das Isonitrosoacetylaceton nicht, wie man erwarten könnte, gemäss Claisen's Reaction, in das Nitrosodimethylisoxazol; es entsteht das Dioxim.

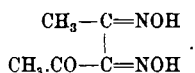






Das 4-Nitroso-3,5-methylphenylpyrazol entsteht in analoger Weise beim Aufkochen von Isonitrosobenzoylaceton mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat und Soda. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dunkelgrünen, spitzen Prismen oder Tafelchen, welche bei 153° schmelzen und dann hoch getrieben werden. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Chloroform mit grüner Farbe; die Alkalisalze sind roth gefärbt.

*Methylacetylglyoxim,*



Freies oder salzsaures Hydroxylamin wirkt auf Isonitrosoacetylaceton in kalter, wässriger, concentrirter Lösung leicht ein unter Bildung des Dioxims, welches nach einiger Zeit ausfällt. Aus wenig warmem Wasser krystallisirt es in farblosen Tafeln, welche bei 128° unter Grünfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Nimmt im Vacuum nicht ab.

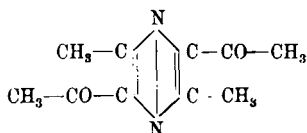
0,2925 g gaben 0,4451 CO<sub>2</sub> und 0,1495 H<sub>2</sub>O.

0,2230 g „ 38,1 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	
C	41,66	41,50
H	5,56	5,72
N	19,44	19,74

Das Dioxim wird von Wasser und Alkohol leicht, weniger leicht von Aether und Chloroform aufgenommen. Es löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe auf, auch die Lösung in Eisessig wird beim Aufkochen vorübergehend grün gefärbt, doch wollte es uns nicht glücken, die dabei vielleicht entstehende Nitroverbindung zu isoliren.

## Dimethyldiacetylpiazin,



Diese Verbindung<sup>31)</sup> tritt als lästiges, schwer zu entfernendes Nebenproduct bei der Darstellung des Acetylaceton-diazoanhydrids auf und bildet sich nach bekannter Reaction aus Amidoacetylaceton. Sie tritt in um so grösserer Menge auf, je verdünnter die bei der Reduction verwendete Säure ist und entsteht in guter Ausbeute, wenn man die Reduction des Isonitrosoacetylacetons mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure vornimmt und dann Natriumnitritlösung, die oxydirend wirkt, zulaufen lässt. Sie schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 98° bis 99°.

0,1846 g gaben 0,4242 CO<sub>2</sub> und 0,1017 H<sub>2</sub>O.

0,1979 g „ 24,4 ccm Stickgas bei 16° und 752 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
C	62,50	62,67
H	6,25	6,30
N	14,58	14,42

Schwefelgelbe Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether und concentrirter Salzsäure leicht, in Wasser schwer lösen. Sie ist eine ausserordentlich schwache Base, die sich in 15 procentiger Salzsäure kaum löst und auffallender Weise auch in ganz reinem Zustande die gelbe Farbe besitzt. Das Semicarbazon ist hingegen farblos (Schmelzpunkt oberhalb 300°).

<sup>31)</sup> Zanetti, Gazz. chim. ital. **23**, 299.