

Die einzelnen Proben wurden nach dem Trocknen im Vacuum¹⁾ und nach 1-stündigem Erhitzen auf 100° gewichtsconstant befunden, darauf in Wasser gelöst und durch Abdampfen mit einem mässigen Ueberschuss an reiner, verdünnter Schwefelsäure bei 270° in Sulfat verwandelt und dieses 1) bei 320° 1.5 Stunden lang, dann 2) bei 355° 5 Stunden, dann 3) bei 390° 1.5 Stunden lang, 4) bei beginnender Rothgluth 10 Minuten lang erhitzt.

0.2564 g Nitrat sollten theoretisch²⁾ liefern 0.2347 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.2349 g; 2) 0.2346 g; 3) 0.2344 g; 4) 0.2346 g Sulfat.

0.5556 g Nitrat sollten theoretisch liefern 0.5086 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.5031 g; 2) 0.5035 g; 3) 0.5084 g; 4) 0.5087 g Sulfat.

0.2655 g Nitrat sollten theoretisch liefern 0.2430 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.2433 g; 2) 0.2432 g; 3) 0.2431 g; 4) 0.2431 g Sulfat.

0.1926 g Nitrat sollten theoretisch liefern 0.1763 g Sulfat; gewogen wurden 1) 0.1768 g; 2) 0.1760 g; 3) 0.1758 g; 4) 0.1762 g Sulfat.

Daraus folgt, dass beim Abbrauchen von reinem Bleinitrat mit überschüssiger Schwefelsäure diese schon bei Temperaturen unter 400° vollständig entweicht, sodass normales Sulfat zurückbleibt. Das bei meinen Analysen an bei 400—420° getrocknetem Radiobleisulfat gefundene Plus an Schwefelsäure kann also nicht auf anhaftende freie Säure zurückgeführt werden, sondern erweist die Anwesenheit einer vom gewöhnlichen Blei verschiedenen Materie, über deren qualitatives und quantitatives Verhalten ich bald definitive Mittheilung machen zu können hoffe.

332. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss des Benzoyl-brenztraubensäureesters und seiner Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Der von L. Claisen und C. Beyer³⁾ im Jahre 1887 hergestellte Benzoyl-brenztraubensäureester ist von den genannten Forschern nur nach wenigen Richtungen hin einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden. Sie stellten fest, dass er bei der Behandlung mit wässrigem Alkali in Methylphenylketon, Oxalsäure und Alkohol, und durch Einwirkung von Ammoniak in Acetophenon, Oxamid und Al-

¹⁾ cf. Leo Backeland, Journ. Americ. chem. Soc. 26, 391.

²⁾ Nach der internationalen Atomgewichtstabelle O=16 berechnet.

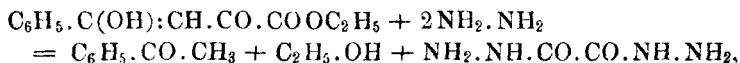
³⁾ Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2181 [1887], 21, 1131 [1888].

kobol zerfällt. Ganz ähnlich wirkt wie im experimentellen Theil der Arbeit beschrieben worden ist, das Monomethylamin: der Oxalsäurerest spaltet sich als Dimethoxamid, $\text{CH}_3.\text{NH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_3$, ab.

Fernerhin beobachteten Claisen und Beyer, dass durch Verseifung des Benzoylbrenztraubensäureesters mittels Natriumäthylates die Benzoylbrenztraubensäure und durch Zusammenlegen des Esters mit Phenylhydrazin Diphenylpyrazolcarbonsäureester entstehen. — 1895 liess Wenglein (Inaugural-Dissertation, Jena, Seite 15), durch Knorr veranlasst, Hydrazin auf die freie Benzoylbrenztraubensäure einwirken und erhielt in »nahezu quantitativer Ausbeute 3(5)-Phenylpyrazol-5(3)-carbonsäure«.

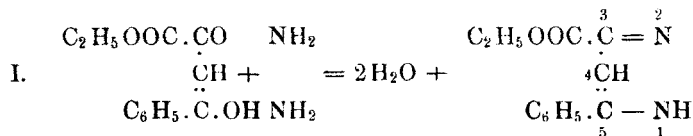
Bei Gelegenheit unserer Untersuchungen über die Condensation von mehrwerthigen Phenolen mit Benzoylbrenztraubensäureester zu Benzopyranolderivaten¹⁾, beobachtete ich, dass Hydrazin unter gewissen Umständen mit dem genannten Ester wesentlich anders reagirt als mit der Säure, indem das Molekül des Diketons zerfällt und ausser Acetophenon sich Oxaldihydrazid bildet.

Dieser Process verläuft also im Sinne der Gleichung:



woraus ersichtlich ist, dass Diamid ganz ähnlich wie alkoholisches Ammoniak wirken kann.

Ausserdem aber entstehen gleichzeitig durch Condensation der Componenten unter Wasser- und Alkohol-Austritt phenylpyrazolcarbonsaures Hydrazin, Phenylpyrazolcarbonsäurehydrazid und endlich auch noch der seither nicht beschriebene Phenylpyrazolcarbonsäureester. In ihm befindet sich die C_6H_5 -Gruppe an Kohlenstoffatom 5, das Carboxyl an 3, da Bülow und Wagner (a. a. O.) mit aller nöthigen Schärfe nachweisen konnten, dass bei der Combination von Benzoylbrenztraubensäureester mit Resorcin, Ersterer in der bestimmten Keto-Enol-Form²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{OH}):\text{CH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, reagirt. Die Kuppelung mit Hydrazin muss also folgendermaassen verlaufen:



¹⁾ C. Bülow und H. Wagner, diese Berichte 36, 1941 [1903].

²⁾ Bülow und Issler, diese Berichte 36, 2451 [1903].

Durch Verseifung von I. gelangt man zu der von Wenglein beschriebenen und als 3 (5)-Phenylpyrazol-5 (3)-carbonsäure bezeichneten Verbindung, deren Constitution nach Obigem jetzt nicht mehr zweifelhaft sein dürfte.

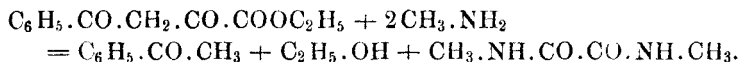
Fernerhin habe ich den Benzoyl-brenztraubensäureester mit Diazoverbindungen zusammengelegt und die neuen fett-aromatischen Azocombinationen mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu Azopyrazol-, bzw. Azoisoxazol-Carbonsäure-Abkömmlingen condensirt, deren Eigenthümlichkeiten weiter hinten beschrieben worden sind.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Monomethylamin auf Benzoyl-brenztraubensäureester.

5 g feinst gepulverten Benzoylbrenztraubensäureesters werden mit 5 g 33-procentigen Methylamins übergossen, die Mischung auf 40° erwärmt und dann drei Tage sich selbst überlassen. Man filtrirt das ausgeschiedene Product ab, wäscht es mit wenig Wasser, trocknet es im Exsiccator und krystallisirt das Präparat aus Chloroform um. Man erhält glänzende Nadeln, die bei 210—212° schmelzen und in Löslichkeit und allen sonstigen Eigenschaften mit dem in der Literatur beschriebenen Dimethoxamid, $\text{CH}_3\text{.NH.CO.CO.NH.CH}_3$, übereinstimmen, sodass von einer Analyse der Verbindung Abstand genommen werden konnte. Aus der Mutterlauge konnte Acetophenon isolirt werden, welches durch sein bekanntes *p*-Nitrophenylhydrazon identificirt wurde.

Die Spaltung verläuft also nach der Gleichung:



Benzoyl-brenztraubensäureester plus Hydrazinhydrat.

a) in eisessigsaurer Lösung:

1. mit einem Molekül Hydrazinhydrat.

2.2 g Benzoyl-brenztraubensäureester (1 Mol.), 1 g 50-procentiges Hydrazinhydrat und 15 ccm Eisessig werden 10 Minuten lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit soviel Wasser versetzt, bis eben Trübung der Lösung bemerkbar wird. Als bald erstarrt das Ganze zu einem glitzernden Krystallbrei, den man nach einer Stunde Stehenlassens absaugt und noch feucht aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Präparat bildet schöne, um ein Centrum krystallisirende Nadeln, die bei 140° schmelzen. Es ist

aus den beiden Componenten durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden und unter Bezug auf die in der Einleitung gegebenen Bemerkungen zu bezeichnen als 5-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäureester. Der Ester ist löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und Essigester, ausserdem in Alkohol und Eisessig. Aus letztgenannten Solventien wird er durch Zusatz von kaltem Wasser so gut wie vollständig in krystallinischer Form abgeschieden. Von siedendem Wasser wird das Pyrazolderivat verhältnissmässig gut aufgenommen.

0.1135 g Sbst.: 0.2785 g CO₂, 0.0589 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 17.5 ccm N (22°, 729 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₂. Ber. C 66.7, H 5.6, N 12.9.

Gef. » 66.9, » 5.8, » 13.0.

2. mit zwei Molekülen Hydrazinhydrat.

2.2 g Benzoylbrenztraubensäureester, 2 g 50-procentiges Hydrazinhydrat, 15 ccm Eisessig. Man verfährt wie oben und erhält in gleicher Ausbeute den 5-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäureester vom Schmp. 140°. Die Entstehung von Nebenproducten wurde auch hier nicht beobachtet.

0.1233 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1208 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 736 mm).

C₁₂H₁₂O₂N₂. Ber. C 66.7, H 5.6, N 12.9.

Gef. » 66.6, » 5.7, » 13.0.

b) in alkoholischer Lösung:

1. mit einem Molekül Hydrazinhydrat.

5 g Benzoyl-brenztraubensäureester, 2.3 g 50-procentiges Hydrazinhydrat und 30 ccm Alkohol erhitzt man 10 Minuten lang unter Rückfluss zum Sieden, fügt dann 30 ccm Wasser hinzu und lässt nun die Lösung 24 Stunden im Eisschrank stehen. Das krystallinisch ausgeschiedene Product wird in 15 ccm Alkohol aufgenommen, dann versetzt man die Lösung mit 14 ccm Wasser, wodurch der gebildete 5-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäureester vom Schmp. 140° in analysenreiner Form zur Abscheidung gebracht wird. Die Reaction verläuft also auch so in normaler Weise.

Ganz anders gestaltet sich die Combination, wenn man arbeitet

2. mit zwei Molekülen Hydrazinhydrat.

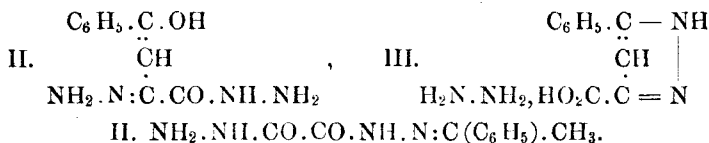
Man löst 5 g Benzoylbrenztraubensäure in 30 ccm Alkohol, kühlt gut ab und fügt schnell, unter tüchtigem Umschwenken, 5 g 50-procentiges Hydrazinhydrat hinzu. Die Temperatur der zuerst gelblichen Reaktionsflüssigkeit steigt schnell um etwa 20°, wobei zu gleicher Zeit vollständige Entfärbung eintritt. Als bald beginnt die Abscheidung

derber Krystallnadeln, denen sich nach Verlauf von etwa 20 Minuten körnige Producte beizugesellen beginnen. Unmittelbar danach filtrirt man auf bereits vorgerichteter Nutsche die erste Krystallisation ab. Kocht man sie mit siedendem Alkohol aus, so hinterbleiben breite Nadeln, die vom angewandten Lösungsmittel nur äusserst schwer aufgenommen werden. Zur völligen Reinigung werden sie aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise grosse, flache Nadeln, welche bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Geht man mit der Temperatur um etwa 2° höher und erhitzt so lange, bis die Gasentwicklung nachlässt, so wird der Rückstand im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen wieder fest, und man kann nunmehr bis zum Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzen, ohne dass wieder Verflüssigung eintritt. Hierdurch und durch alle seine sonstigen Eigenschaften charakterisirt sich das Präparat unzweifelhaft als Oxalldihydrazid, welches Curtius, Schöfer und Schwann¹⁾ zuerst aus einem Molekül Oxalsäureester und 2 Molekülen Hydrazinhydrat herstellten.

Schon während des schnellen Abfiltrirens der ersten Krystallisation scheiden sich aus der alkoholischen Mutterlauge weitere körnige Krystallmassen ab, die sich schnell vermehren. Nach dreistündigem Stehenlassen filtrirt man sie von der Mutterlauge B ab, wäscht sie verschiedene Male mit eiskaltem, absolutem Alkohol nach und krystallisirt dann das Präparat aus $60-70^{\circ}$ heissem Wasser, in welchem es leicht löslich ist, um. Es schießt beim Erkalten der Lösung in glänzenden, weissen Blättchen an, die bei 203° schmelzen. Erhitzt man es auf 255° , bis die bei dieser Temperatur beginnende lebhaft Gasentwicklung aufgehört hat, so erstarrt der im Schmelzpunktröhrchen verbleibende Rückstand wieder zu einer weissen Masse.

Die Analyse der Verbindung führt zu der Bruttoformel: $C_{10}H_{12}O_2N_4$.

Ihr entsprechen die drei möglichen rationellen Formeln:



I und III sind ohne weiteres erklärlich: I ist das Monohydrazon des Benzoylbrenztraubensäure-Hydrazids und III das Hydrazinsalz der 3-Phenylpyrazol-5-carbonsäure; II aber könnte entstanden sein, indem das primär durch Spaltung aus Benzoylbrenztraubensäureester und zwei Molekülen Hydrazin gebildete Oxalsäuredihydrazid sich

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 295.

secundär mit einem Molekül des bei der Zerlegung freigewordenen Methyl-phenyl-ketons zum Hydrazon III gekuppelt hätte.

Eine Entscheidung zwischen den Hydrazonformeln I und II einerseits und der Pyrazolformel III andererseits war leicht zu erbringen. I und II mussten bei geeigneter Behandlung mit Säuren Oxaldihydrazid, III dagegen 5-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäure vom Zersetzungspunkt 230—235° geben.

Der Versuch entschied zu Gunsten der Letzteren; denn es scheidet sich die Carbonsäure in krystallinischer Form ab, wenn man das 5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure Hydrazin in warmem Wasser löst und genügend verdünnte Salzsäure hinzufügt.

Zur weiteren Bestätigung der Formel wurde umgekehrt dieselbe Verbindung aus der auf anderem Wege gewonnenen Carbonsäure und Hydrazin hergestellt.

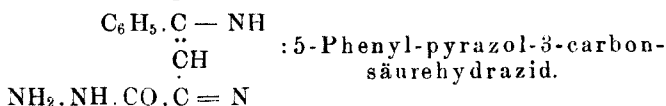
Das Hydrazinsalz gab bei der Verbrennung die folgenden Werthe:

0.1358 g Sbst.: 0.2733 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.1059 g Sbst.: 24 ccm N (17°, 739 mm). — 0.1068 g Sbst.: 24.6 ccm N (22°, 732 mm). — 0.1621 g Sbst.: 36.6 ccm N (18°, 736 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₄. Ber. C 54.5, H 5.4, N 25.5.

Gef. » 54.9, 55.1, » 5.7, 5.6, » 25.6, 25.25, 25.24.

Das 5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure Hydrazin zeigt eine bemerkenswerthe Eigenschaft: Erhitzt man es mit wenig Wasser zum Sieden, so tritt ein Moment ein, wo fast alles klar in Lösung gegangen ist; nach kurzer Zeit indessen beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, und in den nächsten Augenblicken fällt ein weisser Körper aus, der beträchtlich schwerer löslich ist als das angewandte Salz. Er zeigt, aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 205° und unterscheidet sich in seiner procentischen Zusammensetzung vom Ausgangsmaterial durch einen Mindergehalt von einem Molekül Wasser. Die neue Verbindung zeigt die Eigenschaften eines Säurehydrazids; ich ertheile ihr demgemäss die Formel:



0.1212 g Sbst.: 0.2640 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 26.1 ccm N (24°, 736 mm). — 0.1162 g Sbst.: 28.5 ccm N (17°, 736 mm).

C₁₀H₁₀ON₄. Ber. C 59.4, H 4.9, N 27.7.

Gef. » 59.4, » 5.1, » 27.9, 27.54.

Aus der oben erwähnten Mutterlange B lassen sich noch geringe Mengen des eben genannten Hydrazides und des schon vorstehend beschriebenen 5-Phenyl-pyrazol-5-carbonsäureesters vom Schmp. 140° isoliren.

5-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäure.

Wie erwähnt, erhielt Wenglein (a. a. O. S. 15 u. 16) diese Säure durch Condensation von Benzoylbrenztraubensäure mit Hydrazin und fand, dass sie unter Kohlensäureentwicklung bei 235—237° schmilzt. B. Sjollema¹⁾ gewann sie durch Oxydation des entsprechenden Phenyl-methyl-pyrazols mit Kaliumpermanganat. Seine Säure zersetzte sich bei 230—240°. Ich habe sie dargestellt durch Verseifung des Esters. Kocht man ihn so lange mit der 10-fachen Menge 10-proc. Natronlange unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt und mit Eis gekühlt, nichts Krystallinisches mehr abscheidet, setzt dann die 5-fache Menge Wasser hinzu und übersättigt mit verdünnter Salzsäure, so fällt die 5-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäure als weisses, krystallinisches Pulver aus. Nach einstündigem Stehenlassen filtrirt man, nimmt den Filtrerrückstand mit kalter, ganz verdünnter Sodalösung auf, nutschet von etwa Ungelöstem ab, fällt die Säure abermals durch Salzsäurezusatz aus und krystallisirt sie endlich aus siedendem Wasser um. Man erhält sie in feinen, farblosen Nadeln, welche, ganz langsam erhitzt, bei 231—232° unter Zersetzung schmelzen.

0.1118 g Sbst.: 0.2636 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 16.2 ccm N (16.5°, 734 mm).

C₁₀H₈O₂N₂. Ber. C 64.00, H 4.25, N 14.9.

Gef. » 64.22, » 4.38, » 14.92.

[Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäureester,
[C₆H₅.N:N]CH(CO.C₆H₅).CO.COOC₂H₅.

Zu einer Lösung von 4.4 g Benzoylbrenztraubensäureester und 7.5 g krystallisirtem Natriumacetat in 200 ccm Alkohol giebt man eine möglichst concentrirte, wässrige Diazobenzolchloridlösung, hergestellt aus 1.9 g Anilin, 1.4 g NaNO₂, 5.2 g 37-proc. Salzsäure und der nöthigen Menge Eis. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der gelben, fettaromatischen Azocombination. Die Kuppelung ist nach etwa zwölfstündigem Stehenlassen beendet, was man daran erkennt, dass der farblose Auslauf eines auf Filtrirpapier gebrachten Tropfens der Reactionsflüssigkeit, mit einer sodaalkalischen R-Salzlösung betupft, sich nicht roth färbt. Der abfiltrirte, rohe [Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäureester wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet glänzende, gelbe Nadeln, die bei 115—116° schmelzen, ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, weit schwieriger in Ligroïn. Von reiner, concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung mit rother Farbe aufgenommen; Bichromatzusatz macht

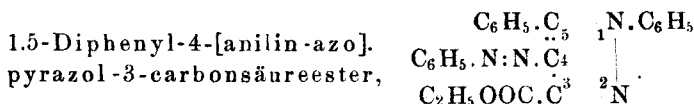
¹⁾ B. Sjollema, Ann. d. Chem. 279, 251.

die Lösung *missfarbig*, Eisenchlorid verändert die alkoholische Solution nicht.

0.1400 g Subst.: 0.3416 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1885 g Subst.: 15.1 ccm N (17°, 720 mm).

C₁₈H₁₆O₄N₂. Ber. C 66.7, H 4.9, N 8.6.

Gef. » 66.6, » 5.1, » 8.7.

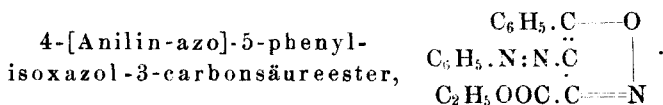


Die Condensation des [Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäureesters mit Phenylhydrazin ist eine Reaction, die in den meisten Fällen zu unerquicklichen, harzigen Producten führt; vor allen Dingen, wenn man in eisessigsaurer Lösung arbeitet. Am besten verfährt man so, dass man zu einer alkoholischen Lösung des Azokörpers eine äquimolekulare Menge essigsäures Phenylhydrazin hinzufügt, 4—5 Min. zum Sieden erhitzt, abkühlt und tropfenweise so viel Wasser hinzufügt, bis eben Trübung eintritt. Das, was sich nun zuerst abscheidet, ist gewöhnlich fest; spätere Fällungen liefern nur nicht erstarrendes Harz. Den festen Theil reinigt man durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Der reine 1.5-Diphenyl-4-[anilin-azo]-pyrazol-3-carbonsäureester bildet orangegelbe Blättchen vom Schmp. 148—149°, die sich in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien lösen.

0.1609 g Subst.: 0.4292 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1476 g Subst.: 18.7 ccm N (19°, 739 mm).

C₂₄H₂₀O₂N₄. Ber. C 72.7, H 5.0, N 14.1.

Gef. » 72.7, » 5.2, » 14.3.



Zu einer heissen, alkoholischen Lösung von [Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäureester lässt man die concentrirt-wässrige Solution einer äquimolekularen Menge (plus 5 pCt. Ueberschuss) salzsauren Hydroxylamins laufen und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade 1½ Stdn. unter Rückfluss. Dann fällt man das Reactionsproduct durch Wasserzusatz aus und krystallisirt das Rohproduct wiederholt aus Alkohol um. Es erwies sich als ein Gemisch von zwei Substanzen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen liessen. Der leicht lösliche Theil bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 99—100°. Sie sind, den Ergebnissen der Analyse zufolge, das normale Conden-

sationsproduct: der 4-[Anilin-azo]-5-phenyl-isoxazol-3-carbonsäureester.

0.1382 g Sbst.: 0.3422 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 17.3 ccm N (24°, 733 mm).

C₁₈H₁₅O₃N₃. Ber. C 67.3, H 4.7, N 13.1.

Gef. » 67.5, » 4.9, » 13.2.

Dieser Ester unterscheidet sich von dem zweiten, schwerlöslichen Körper S dadurch, dass er sich, im Gegensatz zu Letzterem, in kalter, ganz verdünnter Sodalösung nicht löst. Diese Eigenschaften benützt man zur völligen Reinigung der durch Alkohol getrennten Verbindungen.

Die Sodalöslichkeit charakterisirt die Verbindung S, deren Schmelzpunkt bei 217° liegt, als echte Carbonsäure. Mit dieser Thatsache stimmen auch die Verbrennungsergebnisse überein. Die bei der Condensation der Componenten aus dem Hydroxylaminchlorhydrat freige-wordene Salzsäure hat also auf einen Theil des Isoxazolcarbonsäureesters verseifend eingewirkt und die in siedendem Alkohol schwer lösliche 4-[Anilin-azo]-5-phenyl-isoxazol-3-carbonsäure gebildet.

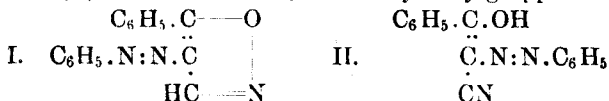
0.1425 g Sbst.: 21.4 ccm N (25°, 730 mm).

C₁₆H₁₁O₃N₃. Ber. N 16.4. Gef. N 16.2.

Einwirkung alkoholischen Kalis auf [Anilin-azo]-phenyl-isoxazol-carbonsäureester.

Kocht man eine concentrirt-alkoholische Lösung des [Anilin-azo]-phenylisoxazolcarbonsäureesters mit überschüssiger, 50-proc. Kalilauge einige Minuten lang, bis die Abscheidung eines gelben Kaliumsalzes beginnt, und giesst nun die ätzalkalische Flüssigkeit in Wasser, so erhält man eine klare Lösung. Wird sie langsam mit verdünnter Salzsäure übersättigt, so scheidet sich das Reactionsproduct als Niederschlag aus, der, abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, besonders schöne, lange, gelbe, glänzende Nadeln bildet. Sie schmelzen bei 135—136°, unterscheiden sich analytisch von der 4-[Anilin-azo]-5-phenyl-isoxazol-3-carbonsäure durch einen Mindergehalt von Kohlensäure, besitzen aber die auffallende Eigenschaft, nicht nur in verdünnter, ätzender, sondern auch in sodaalkalischer Lauge löslich zu sein. Aus beiden Lösungen lässt sich die Verbindung indessen durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure wieder abscheiden. Da sie aber alkalische Phenolphthaleinlösung entfärbt, so darf man den neuen Körper C₁₅H₁₁ON₃ wohl nicht — wie das ja eigentlich anzunehmen nahe liegt — als 4-[Anilin-azo]-5-phenylisoxazol (I) ansprechen. Viel eher würden die erwähnten Eigenschaften übereinstimmen mit der Annahme,

dass der Ring aufgespalten und ein [Anilin-azo]-benzoylessigsäurenitril (II) entstanden wäre, dessen Hydroxylgruppe stark saure



Natur besitzen muss.

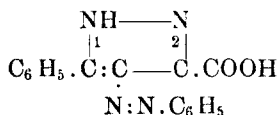
0.1437 g Sbst.: 0.3317 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1468 g Sbst.: 23 ccm N (22°, 725 mm).

C₁₅H₁₁ON₃. Ber. C 72.3, H 4.4, N 16.9.

Gef. » 72.4, » 4.5, » 16.9.

[Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäureester plus Hydrazinhydrat.

Zu einer mit wenig Wasser versetzten, heissen, eisessigsauren Lösung von [Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäureester wird tropfenweise 50-proc. Hydrazinhydrat im Ueberschuss hinzugegeben. Die gelbe Lösung färbt sich dabei sofort orangeroth, indem sie zugleich in lebhaftes Sieden geräth. Sind die Verdünnungsverhältnisse richtig getroffen, so beginnen sich alsbald goldglänzende, rothbraune Kryställchen abzuscheiden. Wird die Flüssigkeit beim weiteren Erkalten trübe, so muss man wieder erwärmen und einige Tropfen Eisessig hinzufügen. Nach längerem Stehenlassen filtrirt man die ausgeschiedene Verbindung ab, wäscht sie zuerst mit etwas kaltem Eisessig, dann mit gewöhnlichem Alkohol nach und trocknet sie im Exsiccator. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 247—248°, ist in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien in der Siedehitze mehr oder weniger gut löslich, schwer, bezw. unlöslich in Aether und Ligroin. Von verdünnten, auch kohlensauren Alkalien, wird das Condensationsproduct mit orangerother Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Essigsäure wieder unverändert abgeschieden. Da die Analyse ergibt, dass es aus den Componenten unter Austritt von einem Molekül Wasser und einem Molekül Alkohol entstanden ist, so kann ihm, mit Rücksicht auf seine Eigenschaften, die Formel:



und die Bezeichnung: 4-[Anilin-azo]-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure zuertheilt werden.

0.1359 g Sbst.: 0.3271 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1183 g Sbst.: 20.3 ccm N (18°, 734 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₄. Ber. C 65.8, H 4.1, N 19.2.

Gef. » 65.6, » 4.2, » 19.2.

Versetzt man die Mutterlauge vorsichtig mit Wasser, so erhält man eine zweite Ausscheidung, die durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in lebhaft glänzenden, grothen Nadeln erhalten werden kann. Diese in schwacher Sodalauge nicht lösliche Substanz ist der 4-[Anilin-azo]-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureäthylester. Sein Schmelzpunkt liegt bei 153°.

0.1240 g Sbst.: 0.3065 g CO₂, 0.0579 g H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 17.2 ccm N (10.5°, 735 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₄. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5.

Gef. » 67.4, » 5.2, » 17.7.

[Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäure.

Die Kuppelung der Componenten lässt sich sowohl in alkoholisch-essigsaurer, als auch in neutraler, wässriger Lösung durchführen. Die letztgenannte Methode ist vorzuziehen, indessen liefert auch sie nur unbefriedigende Ausbeuten.

Ein Mol.-Gew. natrium-benzoylbrenztraubensaures Natrium, C₆H₅.C(ONa):CH.CO.COONa, und 1 Mol.-Gew. Phenyl diazoniumchlorid werden in wässriger Lösung zusammengelegt. Das Flüssigkeitsgemisch soll zum Schluss neutral reagiren. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich das Natriumsalz der [Anilin-azo]-benzoylbrenztraubensäure aus. Wenn alle Diazoniumverbindung verschwunden ist, nutsch man ab, löst den Filtrirrückstand in Wasser und fällt die Azocarbonsäure durch Zusatz von Salzsäure aus. Sie scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber bald fest. Dann krystallisirt man sie verschiedene Male aus verdünntem Alkohol oder aus Chloroform plus Ligroin um und gewinnt sie auf diese Weise in feinen, gelben Nadeln, die sich bei 140—150° zersetzen. Ihr Dinatriumsalz wird durch die schwache Essigsäure nicht völlig zerlegt, das Metallatom wird aus der Carboxylgruppe nicht abgespalten. Die Verbindung zeigt die Bülow'sche Reaction nicht. Kocht man sie mehrere Stunden lang mit Wasser, so verharzt sie vollkommen. Aus dem Pech konnte bis jetzt ein einheitlicher Körper nicht isolirt werden.

0.1423 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1455 g Sbst.: 12.7 ccm N (24°, 740 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. C 64.8, H 4.1, N 9.5.

Gef. » 64.7, » 4.3, » 9.6.

[o-Amidobenzoësäure-azo]-benzoylbrenztraubensäureester,
[HOOC.C₆H₄.N:N].CH(CO.C₆H₅).CO.COOC₂H₅.

Die Combination äquimolekularer Mengen von 22 g Benzoylbrenztraubensäureester, gelöst in 600 ccm Alkohol unter Zusatz von 40 g

krystallinischen Natriumacetates, mit der aus 13.7 g Anthranilsäure dargestellten Diazoniumlösung geht verhältnissmässig glatt vor sich. Sie ist nach 12-stündigem Stehenlassen der Mischung im Eisschrank beendet. Die Verbindung wird aus 70-procentiger Essigsäure umkrystallisirt und so in schönen, gelben Nadeln vom Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt 158--160° erhalten. Sie wird von verdünnter Sodalösung mit gelber Farbe aufgenommen und durch Zusatz von Mineralsäuren, nicht durch Essigsäure, unverändert wieder ausgefällt. Dementsprechend löst sich der *o*-[Amidobenzoësäure-azo]-benzoylbrenztraubensäureester in verdünnter Natriumacetatlösung beim schwachen Erwärmen auf. Lösung in conc. Schwefelsäure: orange gelb, beim Erwärmen intensiv rothgelb werdend.

0.1567 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₉H₁₆O₆N₂. Ber. C 61.9, H 4.3, N 7.6.

Gef. » 61.8, » 4.6, » 7.5.

Benzoyl-brenztraubensäureester-[azo-Benzidin-azo]-Benzoylbrenztraubensäureester.

4.4 g Benzoylbrenztraubensäureester werden in 100 ccm Alkohol gelöst, durch Einstellen in Eiswasser abgekühlt und die nach bekannter Methode aus 1.8 g Benzidin hergestellte Tetrazoniumchloridlösung langsam und unter tüchtigem Umrühren hinzugegeben. Wenn schon sich Kuppelung bereits in salzsaurer Lösung vollzieht, so wird sie doch erst vollständig durch Zusatz von genügend Natriumacetat. Die ausgeschiedene Combination filtrirt man nach 24 Stunden ab und krystallisirt sie aus Eisessig um. So gereinigt, bildet der Benzoylbrenztraubensäureester-[azo-Benzidin-azo]-Benzoylbrenztraubensäureester ein krystallinisches, braunes Pulver, welches sich mit gelbbrauner Farbe in verdünnten, ätzenden Alkalien auflöst und schon durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden wird. Concentrirte Schwefelsäure nimmt den Disazofarbstoff mit kirschrother Farbe auf, die beim Erwärmen violettblau wird.

0.1435 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.2052 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 726 mm).

C₃₆H₃₀O₈N₄. Ber. C 66.9, H 4.6, N 8.7.

Gef. » 66.0, » 4.6, » 8.8.

Mein früherer Privatassistent: Hr. Dr. H. Feuchter hat mich bei dieser Arbeit mit Eifer und Geschick unterstützt.