

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Heidelberg.

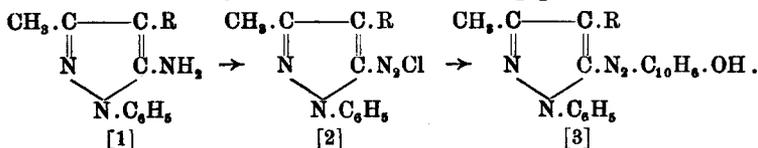
132. Über Diazo- und Azoverbindungen der Pyrazolreihe;

von

Ernst Mohr.

Theoretischer Teil.

Im Anschluß an die Darstellung einiger 1-Phenyl-3-methyl-4-alkyl-5-aminopyrazole¹⁾ habe ich mit den Herren L. Kraft²⁾, E. Marx³⁾, G. Warnöcke³⁾, W. Schenke³⁾, L. Schmidt⁴⁾ und F. Meyer⁵⁾ auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf diese Amine untersucht. Infolge Krankheit kann ich diese Arbeit leider nicht zu Ende führen. Der Anteil meiner Mitarbeiter an diesen Versuchen ergibt sich aus den Hinweisen im experimentellen Teil. Untersucht wurden Aminopyrazole von der Formel [1], und zwar war R = Methyl, Äthyl, Normalpropyl oder Benzyl. Diazotiert man diese Amine in kalter, überschüssiger, 0,33- bis 2,23 fach normaler Salzsäure mit Natriumnitritlösung in der üblichen Weise, so erhält man Diazolösungen, die mit alkalischer β -Naphtholösung in guter Ausbeute typische β -Naphtholazofarbstoffe [3] geben. Der Schluß liegt nahe, daß in der Diazolösung das Diazoniumchlorid [2] enthalten ist:



Sehr auffällig ist, daß das den hier verwendeten, in Stellung 4 alkylierten Aminopyrazolen [1] sehr ähnliche 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4] durch salpetrige Säure in überschüssiger, 2,33 fach normaler Salzsäure nur zu 12% diazotiert wird [5], wie man durch darauffolgende Kuppelung mit β -Naphthol nach-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 90, 223 (1914).

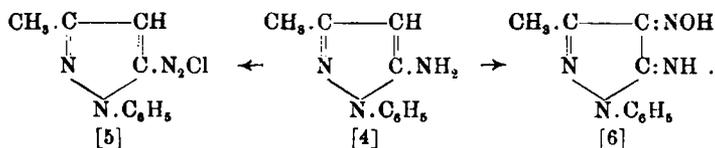
²⁾ Diss., Heidelberg 1902.

⁴⁾ Diss., Heidelberg 1904.

³⁾ Diss., Heidelberg 1903.

⁵⁾ Diss., Heidelberg 1908.

weisen kann; der Rest geht in das 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-iminopyrazolon [6] über¹⁾:



Der hier sich verratende Einfluß des in Stellung 4 stehenden Alkyls bzw. Wasserstoffatoms ist bemerkenswert.²⁾

Die oben erwähnten β -Naphtholfarbstoffe [3] sind hinsichtlich Farbe, Löslichkeit in Säuren und Alkalien usw. dem in Stellung 4 nicht alkylierten Farbstoffe³⁾ recht ähnlich.

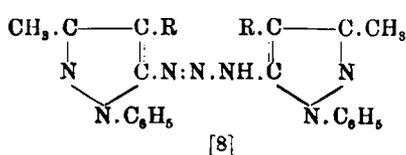
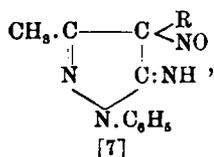
Bemerkenswert ist eine bisher noch nicht aufgeklärte Erscheinung bei der Diazotierung der Aminopyrazole [1]. Beim Zusatz des Nitrits zur Lösung desamins in überschüssiger, kalter Salz- oder Schwefelsäure färbt sich die Lösung sofort citronengelb, manchmal sogar gelbrot, und im weiteren Verlauf der Diazotierung scheidet sich oft ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Die Menge dieses Niederschlags scheint um so geringer zu sein, je größer Menge und Konzentration des Säureüberschusses ist. Die Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 28 (1909). Michaelis und Schäfer teilten kürzlich [Ann. Chem. 397, 126, 144 (1913)] mit, daß man in konzentriert salzsaurer Lösung das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4] völlig diazotieren könne. Ihre Vorschrift ähnelt jedoch hinsichtlich Konzentration und Menge der Salzsäure den von mir angegebenen Reaktionsbedingungen (a. a. O. S. 28—30) so sehr, daß man wohl auch bei Michaelis und Schäfer eine reichliche Bildung des Isonitrosoiminopyrazolons [6] sollte erwarten dürfen; auch die gelbrote Farbe der Diazolösung scheint ja darauf hinzudeuten. Wenn trotzdem keine nachweisbare Menge des Isonitrosoderivates [6] entsteht, so müssen andere, bisher noch nicht klar erkannte Umstände einen maßgebenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausüben. Ganz ähnlich wie auf 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol [4] scheint salpetrige Säure auf einige von O. Seidel [Dies. Journ. [2] 58, 129 (1898)] untersuchte Pyrazolonimide bzw. Aminopyrazole einzuwirken: es entstehen nebeneinander immer je eine rote und eine gelbe Substanz. Die roten sind zweifellos 4-Isonitroso-5-iminopyrazolone (vgl. Formel [6]), die gelben trotz der Seidelschen Gegenstände vielleicht doch o-Amidoazofarbstoffe.

²⁾ Dies. Journ. [2] 90, 225 (1914).

³⁾ Dies. Journ. [2] 79, 28 (1909).

pyrazols [4] färbt sich unter denselben Bedingungen orange-gelb, und zwar infolge der Bildung des Chlorhydrates des Isonitrosoiminopyrazolons [6].¹⁾ Ein Isonitrosoderivat kann aber aus einem in Stellung 4 alkylierten Aminopyrazol [1] gar nicht entstehen, und die Annahme der Bildung eines in salzsaurer Lösung citronengelben Nitrosoderivates von der Formel [7] ist sehr unwahrscheinlich.

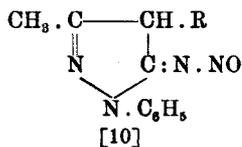
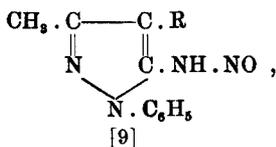


Etwas plausibler ist vielleicht die Vermutung, daß die Gelbfärbung der Lösung auf die Bildung geringer Mengen der Diazoamidoverbindung [8] zurückzuführen ist. Doch tritt die Gelbfärbung und Niederschlagsbildung auch bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren ein, d. h. unter Bedingungen, wo salzsaures Anilin und Natriumnitrit kein Diazoamidobenzol oder nur minimale Spuren davon liefern. Die sichere Entscheidung dieser Frage wurde dadurch sehr erschwert, daß die Darstellung der Diazoamidopyrazole aus Diazopyrazollösungen und Aminopyrazolen auf unerwartete Schwierigkeiten stieß (s. S. 513). Da beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Isodiazotatlösungen (s. u.) vorübergehend gelbe Fällungen auftreten, die vielleicht identisch mit den bei der Diazotierung der Aminopyrazole entstehenden sind, so ist wohl bis auf weiteres die Vermutung die wahrscheinlichste, daß diese gelben Substanzen Analoga der Verbindungen sind, die bei der Diazotierung von Amino-thiazolen²⁾ und Aminoindazolen³⁾ entstehen und entweder als Diazolhydrate oder (mit Rücksicht auf die gelbe Farbe vielleicht zutreffender) als Nitrosamine bezeichnet werden. Neben der Nitrosaminformel [9] dürfte aber wohl auch die der Nitrosoimine [10] in Betracht zu ziehen sein.

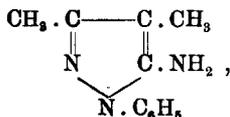
¹⁾ Dies. Journ. [2] 79, 28, 30, 32 (1909).

²⁾ Hantzsch, Ber. 23, 1476 (1890); Wohmann, Ann. Chem. 259, 277 (1890); Schatzmann, Ann. Chem. 261, 1 (1891); Näf, Ann. Chem. 265, 108 (1891).

³⁾ Bamberger, Ann. Chem. 305, 289 (1899).



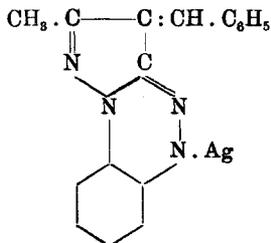
Gießt man eine saure, kalte, aus 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol,



bereitete Diazolösung in überschüssige, kalte, 23-prozent. Natronlauge, so entsteht unter geringer Stickstoffentwicklung eine braune Lösung, die mit alkalischer β -Naphthollösung gar nicht, oder nur äußerst langsam kuppelt. Säuert man diese nicht kuppelnde, alkalische Lösung unter guter Kühlung an, so entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusatz mit gelber Farbe löst. Diese gelbe, saure Lösung kuppelt mit alkalischer β -Naphthollösung leicht und schnell. Übereinstimmend mit anderen heterocyclischen Diazoverbindungen geht also das hier besprochene Diazopyrazol in alkalischer Lösung schnell und leicht in das Isodiazotat über und gewinnt beim Ansäuern sein Kuppelungsvermögen wieder zurück. Bemerkenswert ist, daß die so regenerierte, saure, kuppelnde Lösung gelb gefärbt ist, genau wie eine aus dem Amin und Nitrit frisch bereitete Diazopyrazollösung. Wie bereits erwähnt, liegt die Vermutung nahe, daß der beim Ansäuern der Isodiazotatlösung vorübergehend entstehende gelbe Niederschlag identisch mit dem bei der Diazotierung beobachteten ist. Die experimentelle Bearbeitung der aus dieser Vermutung sich ergebenden Konsequenzen konnten leider nicht mehr in Angriff genommen werden.

Die Umlagerung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-diazopyrazols mittels Alkali in das entsprechende Isodiazotat und die Rückverwandlung des letzteren in das erstere verläuft im wesentlichen offenbar in derselben Weise, wie bei den soeben beschriebenen Substanzen, bei denen in Stellung 4 statt Benzyl Methyl steht. Die Erscheinungen werden aber dadurch kompliziert, daß sich beim Eintragen der Diazolösung in die Alkali-

mit siedendem Essigsäureanhydrid nicht reagiert (vgl. die Zusammenstellung von S. 515), steht mit den angeführten Konstitutionsformeln in guter Übereinstimmung. Noch nicht ganz spruchreif ist die Frage nach der Formulierung des aus 3-Methyl-4-benzylpyrazobenzotriazin gewonnenen Silbersalzes. Die provisorische Formel $C_{17}H_{13}N_4Ag =$

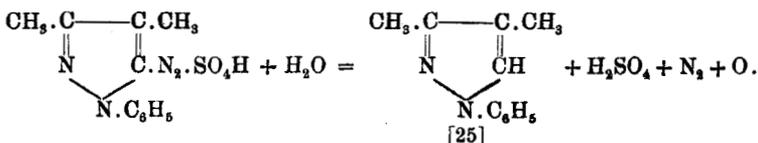


bedarf noch der Nachprüfung. Auf die etwas merkwürdigen Erscheinungen bei der Abkühlung des aus dem Schmelzfluß krystallinisch erstarrten Dimethylpyrazobenzotriazins (offenbar Umwandlung in eine andere krystallinische Modifikation) sei hier nur kurz hingewiesen; Einzelheiten s. im experimentellen Teil. Die Methylalkylpyrazobenzotriazine bilden sich sehr leicht und glatt. Zweifellos sind auch die Farbenercheinungen, die beim Erwärmen der Lösung des betreffenden Aminopyrazols in konzentrierter Schwefelsäure mit Natriumnitrit¹⁾ auftreten, auf die Bildung von Pyrazobenzotriazinen zurückzuführen. In der Pyrazobenzotriazinformel [12] ist ein Stickstoffatom zwei Ringen gemeinsam. Diese Kombination kommt bei den aller- verschiedensten Heterocyklen, und zwar durchaus nicht selten vor. Auf Einzelheiten einzugehen, würde hier zu weit führen. Irgend eine charakteristische Eigenschaft ist mit der Anwesenheit eines solchen Stickstoffatoms im Molekül anscheinend nicht verknüpft.

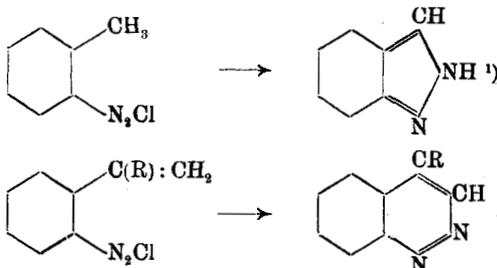
Bei der in etwas größerem Maßstabe durchgeführten Darstellung des 3,4-Dimethylpyrazobenzotriazins wurde eine geringe Menge eines süßlich riechenden, öligen Nebenproduktes isoliert, dessen Zusammensetzung sehr nahe mit der des 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazols [25] übereinstimmt; die sichere Identifizierung scheiterte an Substanzmangel. Phenyl dimethylpyrazol [25]

¹⁾ Dies Journ. [2] 90, 232, 243 (1914).

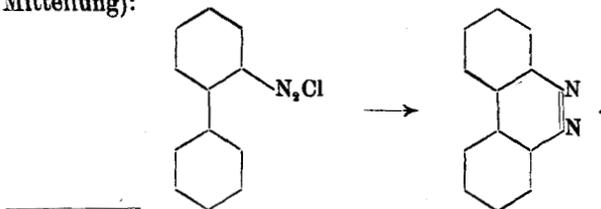
könnte hier aus seiner Diazoverbindung nur durch Reduktion entstehen. Da aber weder Alkohol noch ein anderes Reduktionsmittel zugesetzt worden war, so ist wohl mit der Pyrazolbildung die Oxydation irgend einer anderen Substanz verbunden zu denken:



Die auf den ersten Blick vielleicht befremdlich erscheinende Ringschließung bei der Pyrazobenzotriazinbildung (Formel [13] und [14]) ist der Indazol- und Cinnolinringschließung²⁾ recht ähnlich:



Die Diazogruppe kann also mit einem benachbarten Methyl, Vinyl oder Phenyl „kuppeln“, offenbar aber nur unter bestimmten Bedingungen; denn es ist z. B. bisher noch nicht gelungen, o-Diazodiphenyl in Phenazon überzuführen (vgl. eine spätere Mitteilung):



¹⁾ Diese Formel darf neben der bisher meist gebrauchten, tri-

cyklischen wohl als gleichberechtigt gelten.

²⁾ Widmann, Ber. 17, 722 (1884); 42, 4216 (1909); Störmer u. Finke, Ber. 42, 3115 (1909); Störmer u. Gans, Ber. 45, 3104 (1912).

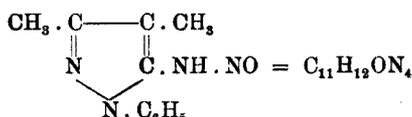
3- bis 4-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Die warm gesättigte, braune, grünlich fluoreszierende Lösung schied beim Eindunsten im Vakuumexsiccator ein schwach rotstichig gelbes Krystallmehl aus (mikroskopisch kleine, gelbe, rosettenartig zusammengewachsene, schiefwinkelige Blättchen). Beim weiteren Eindunsten der Mutterlauge hinterblieb ein rotes, dickes Öl, das erst nach mehrtägigem Stehen allmählich zu krystallisieren begann.

0,1360 g gaben 32,4 ccm N bei 25° und 757 mm.

0,2002 g gaben 0,5026 g CO₂ und 0,1106 g H₂O.

Gef. (C₂₂H₂₃N₇) f. C (68,53) -0,06; f. H (6,02) +0,17; f. N (25,46) +0,88%.

Vergleicht man die Analysenergebnisse mit der theoretischen Zusammensetzung des Nitrosamins



oder seines Isomeren, so ergibt sich für C (61,07) +7,40; f. H (5,60) +0,58; f. N (25,93) +0,41%.

Die Analysen stimmen nicht ganz befriedigend (N!) auf die Formel der Diazoamidoverbindung, aber doch beträchtlich besser, als auf die Nitrosaminformel.

Die analysierte Substanz bräunt sich bei etwa 125° und schmilzt bei 127° unter lebhafter Gasentwicklung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech flammt sie plötzlich auf unter Entwicklung eines eigentümlichen, süßlichen Geruchs. Die Diazoamidoverbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich jedoch sehr leicht in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Essigester. Sie zeigt basische Eigenschaften; sie löst sich in der Kälte in konzentrierter oder mäßig verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe leicht und schnell vollkommen klar auf.¹⁾ Beim

¹⁾ Diazoamidobenzol ist auch eine Base, wenn auch nur eine recht schwache. Bekannt ist ein Platindoppelsalz, ein gelbes Pikrat, ein rotes Bromanilat, ein weißes Oxalat [Ann. Chem. 350, 349 (1906)] und ein weißes Chlorhydrat [Compt. rend. 131, 51 (1900)]. Die Farblosigkeit des Oxalats und Chlorhydrats ist höchst überraschend umso mehr, als konzentrierte, eiskalte Salzsäure, was bisher anscheinend unbekannt war,

Kochen schlägt die Farbe der sauren Lösung in Blutrot um (Bildung des roten Dimethylpyrazobenzotriazinsalzes). Gibt man nach dem Kochen zu der abgekühlten sauren Lösung Alkalilauge in kleinen Portionen, so wird die Lösung zunächst orange-gelb und nach Zusatz von mehr Alkali citronengelb; gleichzeitig scheidet sich ein schmutzig citronengelber, flockiger Niederschlag ab, der sich in Äther mit citronengelber Farbe leicht löst. Außer dem hierdurch nachgewiesenen Dimethylpyrazobenzotriazin entstehen im vorliegenden Falle noch andere citronengelbe Substanzen, denn die gelbe, alkalische Lösung wird trotz mehrmaligen Ausätherns nicht farblos.

Eine andere Probe der Diazoamidoverbindung wurde aus den oben angegebenen Substanzmengen in der Weise dargestellt, daß 3 Stunden nach dem Natriumacetatzusatz der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde. Etwa 24 Stunden später wurde die zweite Portion der Diazoamidoverbindung, die sich inzwischen aus dem Filtrate spontan abgeschieden hatte, in derselben Weise isoliert. Ausbeute: 1. Portion 0,63 g = 36% der theoretischen Menge; 2. Portion 0,9 g = 51% der theoretischen Menge. Die 2. Portion schmolz unter lebhafter Gasentwicklung bei 125°, war also offenbar wesentlich reiner als die erste, die bei 100° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz. Die 2. Portion wurde (nicht umkrystallisiert) analysiert.

0,1537 g gaben 0,3874 g CO₂ und 0,0847 g H₂O.

0,1690 g gaben 36,9 ccm N bei 11,5° und 745,5 mm.

Gef. (C₁₂H₂₃N₇) f. C (68,53) +0,21; f. H (6,02) +0,15; f. N (25,46) -0,11%.

Dieses Rohprodukt zeigte die eigentümliche Erscheinung, sich bei Berührung mit kaltem Ligroin, Petroläther oder Benzol sogleich in eine zähe, honigartige Masse zu verwandeln. Aus der klaren, heißen Lösung in viel siedendem Ligroin krystallisierte die Diazoamidoverbindung beim Erkalten in derben, schiefwinkligen Täfelchen aus (unter dem Mikroskop gelegent-

sich in Berührung mit Diazoamidobenzol kräftig citronengelb färbt (nicht rosa); sie scheint also merkliche Mengen Diazoamidobenzol unverändert aufzunehmen. In verdünnter, eiskalter Salzsäure löst sich Diazoamidobenzol nicht merklich; die Säure wird nur schwach rosa gefärbt, offenbar durch salzsaures Amidoazobenzol.

methyl-5-aminopyrazol (13,10 g) in 300 ccm 3,9-fach normaler Schwefelsäure wurde im Kältegemisch auf etwa -3° abgekühlt, wobei ein Teil des Sulfats als dünner Krystallbrei ausfiel. Nachdem durch langsamen Zusatz der berechneten Menge titrierter, etwa 1.5-fach molarer Natriumnitritlösung das Amin in der gewöhnlichen Weise bei -1° bis -5° diazotiert war, wurde die durch den bereits erwähnten gelben Niederschlag getrübe, eiskalte Diazolösung 15—30 Minuten nach Zusatz der letzten Nitritmenge in 6 Liter nahezu siedendes Wasser eingetragen. Die Flüssigkeit, die noch 20 Minuten auf 90° erhitzt wurde, färbte sich orangegelb, dann gelbbraun und schied allmählich einen gelben bis braunen Niederschlag (Dimethylpyrazobenzotriazin) ab. Stickstoffentwicklung war kaum zu bemerken; die heiße Flüssigkeit roch eigentümlich süßlich, ähnlich wie heißes Azobenzol. Während des Erkaltens schied sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes in Form gelber bis gelbbrauner, glänzender Blättchen ab (meist 60—70%, gelegentlich über 90% der theoretischen Menge), die je nach dem Grade der Reinheit zwischen 133° und 144° schmolzen. Nachdem dieses erste Produkt abfiltriert war, wurde das Filtrat mit festem Ätznatron alkalisch gemacht. Da der sich hierbei abscheidende, braune Niederschlag beim Abfiltrieren Schwierigkeiten bereitete, wurde er mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat durch Abdestillieren des Äthers isoliert (braune bis schwarzbraune, von Krystallen durchsetzte Masse; 20—30% der theoretischen Menge). Dieses zweite Produkt enthält außer dem Dimethylpyrazobenzotriazin und dunkelgefärbten Verunreinigungen ein leichter flüchtiges Nebenprodukt, den Träger des bereits mehrmals erwähnten süßlichen Geruchs (vielleicht 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol; Näheres s. u.), das durch Fraktionierung im Vakuum vom Hauptprodukt abgetrennt wurde. Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (in erstarrendem Benzol) wurde das Dimethylpyrazobenzotriazin im Vakuum destilliert und aus Ligroin umkrystallisiert.

- 0,1314 g gaben 32,4 ccm N bei 15° und 757 mm.
- 0,1536 g gaben 38,8 ccm N bei 18° und 743 mm.
- 0,1384 g gaben 33,9 ccm N bei 14° und 752 mm.
- 0,1690 g gaben 0,4128 g CO_2 und 0,0810 g H_2O .

16,750 g Benzol; 0,2468 g Substanz; Depression 0,3812°.

16,750 g Benzol; 0,6178 g Substanz; Depression 0,9146°.

Gef. ($C_{11}H_{10}N_4$) f. C (66,63) $-0,01$; f. H (5,09) $+0,28$; f. N (28,29) $+0,34$; $+0,09$; $+0,08$ °; f. Mol.-Gew. (198,1) $-1,0$; $+7,6$.

3,4-Dimethylpyrazobenzotriazin bildet Prismen oder rautenförmige Tafeln, die je nach der Dicke citronengelb bis braungelb gefärbt sind; es schmilzt bei 145° ohne Zersetzung und siedet bei 15—17 mm unter geringer Zersetzung zwischen 208° und 215°; bei 30 mm zwischen 225° und 226°. Das überdestillierende gelbe Öl erstarrt in der Vorlage sehr rasch zu einer orangegelben bis hellbräunlichgelben krystallinischen Masse. Bei 753 mm kocht die Substanz unter sehr beträchtlicher Zersetzung bei 350°—352° (korrigiert nach Benzophenon). Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verbrennt dann vollkommen ruhig und rückstandslos.

Die krystallinisch erstarrte Schmelze zeigt beim Erkalten besonders in dünner Schicht ein sehr eigentümliches Verhalten, vermutlich eine Umwandlung in eine andere Krystallform. Noch bevor die Masse Zimmertemperatur erreicht hat, beginnt sie plötzlich, unter deutlich hörbarem Knacken eruptionsartig mit ziemlich großer Kraft dichte Wolken eines citronengelben Staubes mehrere Zentimeter hoch emporzuschleudern. Dicke Klumpen zerstäuben hierbei nur zum Teil, dünne Schichten aber fast vollkommen. 0,4316 g Substanz wurde auf einem gewogenen Uhrglas von etwa 5 cm Durchmesser geschmolzen und in dünner Schicht auf der ganzen Fläche ausgebreitet. Nach dem Erstarren der Substanz wurde das Uhrglas mit der konkaven Seite nach unten auf ein anderes, genau passendes, ebenfalls gewogenes Uhrglas gelegt. Nachdem die Substanz verstäubt war, wurden beide Uhrgläser mit ihrem Inhalt wieder gewogen: in dem ursprünglich leeren befand sich jetzt 96%₀ der Substanz, in dem anderen nur noch 3,5%₀.¹⁾ Die versprühte Substanz bildete ein hellcitronengelbes, staubfeines, optisch anisotropes Pulver, frei von groben Brocken. Der Schmelz-

¹⁾ Bei der Vakuumdestillation des Dimethylpyrazobenzotriazins empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Verlusten unmittelbar nach beendeter Destillation, noch bevor die Zerstäubung begonnen hat, das Destillat in das SÄbelrohr herunterzuschmelzen, damit möglichst wenig Substanz in den Kolbenhals zurückspringt.

punkt des zerstäubten Pulvers ist (wenigstens scheinbar) derselbe (145°), wie der des Ausgangsmaterials. Einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. W. Salomon zufolge ist die beim Erstarren des Schmelzflusses zunächst entstehende anisotrope Modifikation wahrscheinlich triklin, die bei Zimmertemperatur beständigen, rautenförmigen Blättchen (z. B. aus Ligroin; s. u.) wahrscheinlich monoklin. In dünnen Präparaten (zwischen Objektträger und Deckgläschen) verrät sich die beginnende Umwandlung meist durch die Entstehung unzähliger, feiner Risse; manchmal erfolgt sie ganz allmählich, langsam und ohne Zerstäubung. In diesem Falle kann man sie auch im unpolarisierten Lichte z. B. an der fortschreitenden Trübung des Präparates verfolgen; in 24—36 Stunden ist sie bei Zimmertemperatur meist vollendet. Bei einigen orientierenden Versuchen mit ganz einfachen Hilfsmitteln (Thermometer in der erstarrten Schmelze) erfolgten die ersten Stauberuptionen, wenn sich die Masse auf 55,5°—55,0° abgekühlt hatte. Die Umwandlungstemperatur kann natürlich höher liegen. Die Umwandlung erfolgt bei fallender Temperatur anscheinend unter Kontraktion: ein kleines mit der geschmolzenen Substanz gefülltes Dilatometer (enges, am unteren Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasenes Röhrchen) wurde bei der Umwandlung, die ohne Zerstäubung, aber unter hörbarem Knacken erfolgte, nicht zertrümmert; an einzelnen Stellen schien sich die Substanz im Moment der Umwandlung sogar von der Glaswand losgelöst zu haben. Die Zerstäubung ist nicht die Folge plötzlicher Abgabe occludierter Gase, wie etwa beim Spratzen des Silbers, denn der Versuch gelingt im Vakuum (15 mm) genau so gut, wie unter Atmosphärendruck. In der anorganischen Chemie sind mehrere Fälle polymorpher Umwandlungen bekannt, bei denen die erstarrte Schmelze während der Abkühlung in kleine Trümmer zerfällt [Kaliumbichromat¹⁾, Kaliumwolframat²⁾, Bleioxyd³⁾]. Ob solche Umwandlungen auch in der organischen Chemie bereits aufgefunden sind, ist uns unbekannt.

¹⁾ Tammann, Krystallisieren und Schmelzen, S. 40.

²⁾ K. Hüttner u. G. Tammann, Z. anorg. Chem. 43, 227 (1905).

³⁾ Schenck und Rassbach, Ber. 41, 2921 (1908); Hilpert und Weiller, Ber. 42, 2972 (1909).

Dimethylpyrazobenzotriazin ist geruchlos; es löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig mit schwachgelber Farbe, etwas mehr in heißem. In fast allen organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol, Benzaldehyd, Glycerin) löst es sich schon bei Zimmertemperatur sehr leicht mit gelber Farbe auf. Gut umkrystallisieren läßt es sich aus siedendem Ligroin (ca. 25—33 ccm pro 1 g Substanz); aus der erkaltenden, orangegelben, grün fluoreszierenden Lösung scheidet sich 80—85% der gelösten Substanzmenge in glänzenden, gelben bis gelbbraunen Täfelchen von rhombischem Umriß aus. Aus verdunstendem Benzol bilden sich neben den Tafeln auch Prismen.

Dimethylpyrazobenzotriazin ist recht beständig; an der Luft verändert es sich nicht. Es ist eine recht schwache Base, deren Salze blutrot gefärbt sind. Leitet man in die citronengelbe, ätherische Lösung der Base trockenen Chlorwasserstoff ein, so färbt sich der Äther zunächst orangegelb, trübt sich, wird blutrot und scheidet das Salz in kleinen, dunkelroten Warzen an der Gefäßwand ab; das abfiltrierte Salz wird im Vakuumexsiccator über Kali in einer Nacht hellorangegelb (Farbe der freien Base). Mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) liefert die Base rote Nadelbüschel. Mit den Dämpfen der roten, rauchenden Salpetersäure verwandelt sich die Base in eine rote breiige Masse, die nach dem Trocknen auf Ton bei 74° schmilzt und sich über 100° unter Gasentwicklung zersetzt. In Berührung mit Wasser oder wasserfreiem Benzol zerfällt das Salz sofort; die rote Farbe verschwindet augenblicklich; die in Freiheit gesetzte Base bildet in Wasser einen gelben Niederschlag, im Benzol löst sie sich mit gelber Farbe.

In konzentrierten oder nur mäßig verdünnten Mineral-säuren löst sich die Base schon bei Zimmertemperatur mit blutroter, in Eisessig mit gelber Farbe. In Alkalilaugen und verdünntem, wäßrigem Ammoniak ist sie unlöslich. Aus der blutroten, sauren Lösung fällt die Base auf Alkalizusatz in citronengelben Flocken aus; die Fällung ist bereits beendet, bevor die Lösung alkalisch reagiert. Auch durch bloßen Wasserzusatzen kann man die Base aus der konzentriert schwefelsauren Lösung ausfällen, vorausgesetzt, daß man nicht zu viel Schwefel-

säure angewandt hat. Man kann die Base einer blutroten Lösung in nicht zu konzentrierter Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Äther leicht entziehen; die citronengelbe Färbung des Äthers und die gleichzeitige Entfärbung der blutroten, schwefelsauren Schicht ist sehr charakteristisch. Die Salze sind, wie diese Versuche zeigen, sehr weitgehend hydrolysiert. Die beim 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol beschriebene Reaktion mit Natriumnitrit und konzentrierter Schwefelsäure beruht offenbar auf der Bildung des 3,4-Dimethylpyrazobenzotriazins.

Reduktionsmittel (Natriumamalgam; Zink und Salzsäure) scheinen das Dimethylpyrazobenzotriazin nicht oder nur langsam anzugreifen, Oxydationsmittel etwas leichter. Alkalische Permanganatlösung färbt sich mit der Substanz in der Hitze tief tintenblau, Chromsäuremischung oxydiert unter Gasentwicklung; die rote Lösung der Base in konzentrierter Salpetersäure verändert sich beim Kochen nicht. Von salpetriger Säure scheint die Base nicht verändert zu werden. Brom fällt aus der Lösung der Base in Chloroform rote Nadelchen, die sich mit Wasser sofort wieder gelb färben.

Nebenprodukt, gewonnen bei der Darstellung
des 3,4-Dimethylpyrazobenzotriazins (1-Phenyl-3,4-
dimethylpyrazol?).

Das bei der Darstellung des Dimethylpyrazobenzotriazins gewonnene „zweite Produkt“ (s. S. 527) lieferte bei der Fraktionierung im Vakuum bei 16 mm zwischen 170° und 195° (Hauptmenge bei etwa 170°—172°) als Vorlauf vor dem Dimethylpyrazobenzotriazin eine geringe Menge eines hellgelben, azobenzolähnlich, aber süßlicher riechenden Öls, welches bei Zimmertemperatur im Laufe von 8—14 Tagen eine kleine Menge Dimethylpyrazobenzotriazin abschied (kurze, dicke Prismen und Tafeln vom Schmp. 137°—140°, löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe). Das hiervon abgegossene gelbe Öl destillierte bei 21 mm zwischen 151° und 167° und hinterließ im Kolben wiederum etwas Dimethylpyrazobenzotriazin; das citronengelbe, süßlich riechende Destillat wurde analysiert. Die Analysen stimmen ziemlich gut auf das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol, $C_{11}H_{12}N_2$; die Abweichungen von den theo-

retischen Werten deuten auf eine Beimengung des kohlenstoffärmeren und stickstoffreicheren Dimethylpyrazobenzotriazins hin.

0,1326 g gaben 19,40 ccm N bei 19,6° und 758,5 mm.

0,2988 g gaben 0,8310 g CO₂ und 0,1878 g H₂O.

Gef. (C₁₁H₁₂N₂) f. C (76,67) -0,82; f. H (7,02) +0,01; f. N (16,31) +0,34%.

1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol¹⁾ riecht schwach aromatisch und siedet bei 15 mm und 155°; demnach muß bei 21 mm der Siedepunkt schätzungsweise bei etwa 161° liegen. Der Geruch des 1-Phenyl-3-methylpyrazols und einiger ähnlicher Substanzen wird als chinolinähnlich beschrieben. Ferner ist bekannt, daß 1-Phenylpyrazol und seine Methyl-derivate sich aus siedender, schwach saurer Lösung mit den Wasserdämpfen wenigstens teilweise verflüchtigen. Mit diesen Angaben ist die Vermutung, daß das oben beschriebene, analysierte Nebenprodukt schwach verunreinigtes 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol ist, wohl vereinbar. Leider waren Identifizierungsversuche unmöglich, da der sehr geringe Substanzrest verloren ging.

Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-amino-pyrazols (Diss. Warnecke und L. Schmidt).

Bei der Diazotierung eines Moleküls des in der Überschrift genannten Aminopyrazols in eiskalter, überschüssiger, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure (6—32 Äquivalente 0,3- bis 1,4-fach normaler Säure) mit der berechneten Menge 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung färbt sich die Lösung sofort citronengelb; die beim Nitritzusatz zunächst entstehende citronengelbe Trübung (unter dem Mikroskop: Aggregat sehr kleiner Öltröpfchen) löst sich nur in den schwächstsauren Lösungen (0,3- bis 0,4-n) beim Umschütteln nicht wieder vollkommen auf. Diese Diazolösungen zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden, schneller beim gelinden Erwärmen.

Auffälligerweise entstand jedoch auch bei einigen Diazotierungsversuchen in wesentlich saurerer Lösung (1 Mol. Base + 10,5 Äq. ca. 6,7-fach normaler Schwefelsäure) eine starke Trübung; Näheres s. beim Methyläthylpyrazobenzotriazin.

¹⁾ Michaelis, Ann. Chem. 331, 240 (1904).

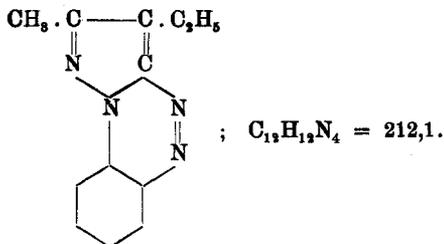
0,6 g Phenylmethyläthylaminopyrazol (1 Mol.) wurde in 71,2 ccm 0,655-fach normaler Salzsäure (15,5 Mol.) gelöst und bei -4° mit 0,6 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (0,95 Mol.) diazotiert; der zunächst auftretende, wolkige Niederschlag verschwand beim Umschütteln sofort. In diese citronengelbe Diazolösung wurde unter guter Kühlung eine Lösung von 0,6 g Aminopyrazol (1 Mol.) in 33,7 ccm 0,462-fach normaler Salzsäure (5,2 Mol.) und dann eine eiskalte Lösung von 20 g wasserfreiem Natriumacetat (27,1 Mol.) in 50 ccm Wasser eingetragen. Hierbei fiel ein voluminöser, fast weißer, schwach gelbstichiger Niederschlag aus, der sich innerhalb 24 Stunden zunächst in eine hellbräunlichgelbe, teigige Masse und dann in einen braunen, harten, anscheinend amorphen Klumpen verwandelte. Dieses Rohprodukt löste sich bei Zimmertemperatur leicht in Benzol, Ligroin, Alkohol und Äther mit gelber bis rotbrauner Farbe in kalter, verdünnter Salzsäure unter Gasentwicklung. Eine konzentrierte Lösung in verdünnter Salzsäure schäumte beim Erwärmen unter heftiger Gasentwicklung auf und färbte sich tiefbraun; beim Verdünnen wurde die Lösung hellrot. Der Rest des Rohproduktes wurde aus 10 ccm 96-prozent. Alkohol vorsichtig umkrystallisiert. Schon bei geringem Erwärmen trat schwache Gasentwicklung auf. Die kalte, alkoholische Lösung wurde bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, dann bis zum Verschwinden der Trübung vorsichtig erwärmt (wiederum geringe Gasentwicklung) und lose verschlossen beiseite gestellt. Nach etwa 14 Tagen zeigten sich die ersten Spuren beginnender Krystallisation; nach 6—7 Wochen schien sie beendet zu sein. Büschel zarter, durchsichtiger, hellbrauner, bis 5 mm langer Prismen, die Längsstreifung auf den Prismenflächen zeigen und bei 107° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute an krystallisierter Substanz etwa $0,3 \text{ g} = 24\%$ der theoretischen Menge.

0,1195 g gaben 24,5 ccm N bei 19° und 755 mm.

0,0887 g gaben 0,2253 g CO_2 und 0,0571 g H_2O .

Gef. ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$) f. C (69,68) $-0,41$; f. H (6,59) $+0,61$; f. N (23,73) $-0,43\%$. Mit der Zusammensetzung eines Nitrosamins (C.NH.NO) und seines Isomeren stimmen die Analysenresultate gar nicht überein: Gef. ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_4$) f. C (62,57) $+6,70$; f. H (6,13) $+1,07$; f. N (24,35) $-1,05\%$.

Methyläthylpyrazobenzotriazin (Diss. L. Schmidt),



Eine Lösung von 10 M-M 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol (2,01 g) in 10,7 ccm 9,8-fach normaler Schwefelsäure (105 M.-Äq.) wird bei -15° mit einer tropfenweise eingebrachten eiskalten Lösung von 10,2 M-M Natriumnitrit (0,7 g) in 5 ccm Wasser unter Umrühren diazotiert. Die schwefelsaure Lösung färbt sich orangegelb und bleibt zunächst klar; nach Zusatz etwa der Hälfte der Nitritlösung beginnt sie langsam, sich zu trüben. Man trägt die orangerote, stark getrübe, kalte Diazolösung im Lauf von 10 Minuten in 2 l kochendes Wasser, das mit 50 ccm 9,8-fach normaler Schwefelsäure angesäuert ist, portionsweise unter starkem Umrühren ein und läßt dann erkalten, zum Schluß in Eis. Die Flüssigkeit ist zunächst citronengelb, dann orangegelb, wird beim Abkühlen orangerot und scheidet einen voluminösen, flockigen, citronengelben Niederschlag ab, der abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Die Ausbeute an rohem Triazin beträgt meist 65—75% der theoretischen. Das orangerote, schwach schwefelsaure Filtrat enthält nicht mehr viel Triazin. Äther entzieht diesem Filtrat eine geringe Menge einer braunen, festen Masse, die neben Triazin Harz enthält. Überschüssiges Ammoniak fällt aus dem schwefelsauren Filtrat einen flockigen, schmutzigbraunen Niederschlag. Das rohe Triazin zeigt oft direkt den richtigen Schmelzpunkt (106°), enthält aber manchmal rotbraune, harzige Verunreinigungen. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisiert (Analyse I—IV) und dann noch im Vakuum destilliert (Analyse V und die Molekulargewichtsbestimmungen in erstarrendem Benzol).

- I. 0,1134 g gaben 26,40 ccm N bei $19,0^\circ$ und 756,0 mm.
- II. 0,1188 g gaben 27,50 ccm N bei $15,0^\circ$ und 746,7 mm.
- III. 0,1194 g gaben 27,40 ccm N bei $18,0^\circ$ und 758,0 mm.

IV. 0,1358 g gaben 0,3386 g CO_2 und 0,0700 g H_2O .

V. 0,2038 g gaben 0,5076 g CO_2 und 0,1058 g H_2O .

15,71 g Benzol; 0,2794 g Substanz; Depression 0,4381°.

15,71 g Benzol; 0,5286 g Substanz; Depression 0,8104°.

Gef. ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4$) f. N (26,42) +0,07; +0,08; -0,11; f. C (67,88) +0,12; +0,05; f. H (5,70) +0,07; +0,11%. Mol.-G. (212,1) -5,1; -0,3.

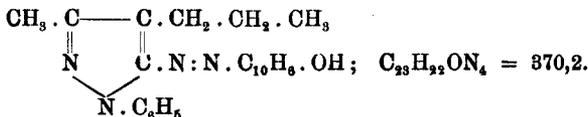
Methyläthylpyrazobenzotriazin bildet citronengelbe Prismen (aus Alkohol) oder hellbraune, rhombische Tafeln (aus Ligroin), die bei 106° ohne Zersetzung schmelzen; Siedepunkt bei 14 mm 210° (Thermometer bis 120° im Dampf); das Destillat erstarrt zu einer citronengelben, krystallinischen Masse, die beim Abkühlen nicht die bei dem nächst niedrigeren Homologen beschriebene Zerstäubungserscheinung zeigt. Es löst sich in der Kälte leicht in Äther, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe; gut umkrystallisierbar aus siedendem Alkohol oder Ligroin. In heißem Wasser löst sich die Substanz nur in recht geringer Menge mit hellcitronengelber Farbe, in verdünnter Alkalilauge ist sie noch weniger löslich. Das Triazin ist eine recht schwache Base. In 10-fach normaler oder konzentrierterer Schwefelsäure löst es sich mit schön blutroter Farbe. Aus 9- bis 10-fach normaler oder verdünnterer Schwefelsäure wird die Base durch zweimaliges Ausäthern so gut wie vollkommen extrahiert. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Base durch Natronlauge oder Ammoniak als hellcitronengelbe Trübung gefällt, die sich nach kurzer Zeit zu einem hellcitronengelben Niederschlag zusammenballt.

Betreffs der Pyrazobenzotriazinreaktion des 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazols s. S. 243.

Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-aminopyrazols (Diss. Kraft).

Diazotiert man Phenylmethylpropylaminopyrazol bei -5° in überschüssiger, etwa normaler oder verdünnterer Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit, so erhält man eine citronengelbe Lösung, die meist durch einen citronengelben Niederschlag getrübt ist (unter dem Mikroskop anscheinend Öltröpfchen, die auch bei längerer Kühlung nicht krystallisieren).

1-Phenyl-3-methyl-4-n-propylpyrazol-5-azo-
β-naphtol (Diss. Kraft),



Eine Lösung von 0,43 g Phenylmethylpropylaminopyrazol (1 Mol.) in 32 ccm normaler Salzsäure (16 Mol.) wurde bei -6° mit 0,4 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (0,95 Mol.) diazotiert. Der zunächst entstandene citronengelbe Niederschlag löste sich im Laufe von etwa 10 Minuten zum größten Teil wieder auf. Diese nur schwach getrübbte, hell citronengelbe Lösung wurde in eine auf -6° abgekühlte Lösung von 0,29 g β-Naphtol (1 Mol.) in 50 ccm normaler Natronlauge eingetragen, wobei sich eine rote, anscheinend ölige Fällung abschied, die bald fest und nach 2 Tagen abfiltriert wurde. Das Rohprodukt (0,6 g = 81% der theoretischen Menge), eine dunkelbraune, anscheinend amorphe, feste, blasige Masse, wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder ausgefällt. Ausbeute: 0,3 g = 40% der theoretischen.

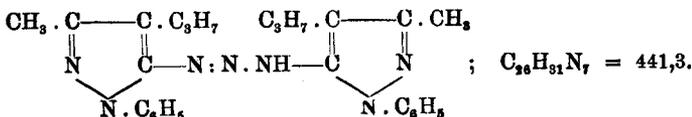
0,1362 g gaben 0,3706 g CO₂ und 0,0767 g H₂O.

0,0861 g gaben 11,8 ccm N bei 24° und 756 mm.

Gef. (C₂₃H₂₂ON₄) f. C (74,55) $-0,34$; f. H (5,99) $+0,31$; f. N (15,14) $+0,07\%$.

Dunkelrote, baumartig verzweigte Nadelchen oder Prismen mit grünem Oberflächenglanz; unlöslich in Natronlauge, löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe (wie Kaliumpermanganatlösung), in konzentrierter Salzsäure mit intensiv roter, in Eisessig mit gelbroter Farbe; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren und Ammoniak. Schmp. 134°.

1-Phenyl-3-methyl-4-n-propyl-5-diazoamido-
pyrazol(?) (Diss. Kraft),



Eine Lösung von 0,126 g salzsaurem Phenylmethylpropylaminopyrazol (1 Mol.) in 26 ccm 0,231-fach normaler Salzsäure

(12 Mol.) wurde bei -5° mit 0,1 ccm 4,76-fach molarer Natriumnitritlösung (1 Mol.) diazotiert. Zu dieser klaren, hellgelben Lösung wurde eine auf -5° abgekühlte Lösung von 0,126 g salzsaurem Phenylmethylpropylaminopyrazol (1 Mol.) in 5 ccm Wasser und gleich darauf eine Lösung von 10 g krystallwasserhaltigem Natriumacetat (147 Mol.) in 15 g Wasser gegeben. Ein hellcitronengelber, flockiger Niederschlag schied sich aus, der sich nach wenigen Minuten zu zähen, gelben Klumpen zusammenballte. Eine Probe dieses Produktes löste sich in wenig kalter, verdünnter Salzsäure mit intensiv citronengelber Farbe, die bei gelindem Erhitzen in Rot umschlug; bei stärkerem Erhitzen färbte sich die Lösung unter starker Gasentwicklung tief rotbraun, schließlich schwarzbraun unter Abscheidung schwarzbrauner Harzklumpen; die Dämpfe rochen aldehydähnlich. Die Hauptmenge der rohen Diazoamidoverbindung wurde unter guter Kühlung in Äther gelöst und diese Lösung bei 0° $1\frac{1}{2}$ Stunde lang mit Chlorcalcium getrocknet. Als der Äther bei $+5^{\circ}$ bis $+10^{\circ}$ im Vakuum abdestilliert wurde, blieb ein dickflüssiges gelbes Öl zurück, in welchem ein sehr feinkörniger, hellgelber Niederschlag suspendiert war (unter dem Mikroskop: rhombenförmige Täfelchen), dessen Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte.

Diazotierung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazols (Diss. Schenke und F. Meyer).

Alle bisher durchgeführten Diazotierungen wurden in einem ziemlich großen Überschuß nicht zu verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgeführt. Auf 1 Millimol Base wurden 20 bis 150 Milligrammäquivalente 2,2- bis 9,4-fach normaler Säure angewandt. Beim Abkühlen auf 0° bis -10° krystallisiert ein Teil des Aminopyrazolsalzes aus; doch stört dies die Diazotierung durchaus nicht. Schon beim Zusatz der ersten Tropfen titrierter Natriumnitritlösung färbt sich die Flüssigkeit citronengelb, bei Zusatz von mehr Nitrit orangegelb und scheidet meist eine geringe Menge eines orangegelben Niederschlags ab (Diazoamidoverbindung oder Nitrosamin?); das Aminopyrazolsalz geht in etwa 30 Minuten in Lösung; Stickstoff wird nicht entwickelt.

Gießt man eine solche mineralsaure, wenn nötig filtrierte

Diazolösung in kalte, alkalische β -Naphthollösung, so fällt sofort der unten beschriebene, rote Azofarbstoff aus. Die gelbe Diazolösung enthält also eine in alkalischer Lösung schnell kuppelnde Diazoverbindung, die aber mit der gelben Farbe der Lösung direkt vielleicht gar nichts zu tun hat. Beim Eingießen in 15- bis 25-prozent. Alkalilauge entsteht aus dem Diazoniumsalz das nicht, oder nur sehr langsam kuppelnde Isodiazotat; indessen sind noch nicht alle hierbei auftretenden Erscheinungen klar erkannt. Eine im Kältegemisch gekühlte, nur schwach getrübt Diazolösung, bereitet aus 1,196 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol (1 Mol.), 50 ccm 6,67-fach normaler Salzsäure (73 Mol.) und 5,0 ccm 0,9095-fach molarer Natriumnitritlösung (1 Mol.) wurde in eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 30 g Ätznatron (165 Mol.) in 100 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur stieg hierbei auf 37°; Stckstoffentwicklung war nicht zu bemerken. Es entstand ein orangeroter Niederschlag, der sich bald zu einem braunen Klumpen zusammenballte, und außerdem noch ein gelber, körniger Niederschlag. Diese Niederschläge (Natriumisodiazotat?) wurden abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen; Gewicht nach dem Trocknen: 0,75 g. Das Filtrat und das getrennt aufgefangene Waschwasser (beide fast farblos) enthielten das nicht kuppelnde Isodiazotat, wie eine Probe mit β -Naphthol und die folgenden Versuche bewiesen. Beim Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salz- oder Essigsäure entstand ein gelber Niederschlag, der sich bei weiterem Säurezusatz mit citronengelber Farbe klar löste. Diese gelbe Diazoniumsalzlösung gab mit alkalischer β -Naphthollösung beträchtliche Mengen des roten Azofarbstoffs (das „Filtrat“ lieferte 0,17 g, das „Waschwasser“ 0,08 g Farbstoff; zusammen 0,13 Mol.; aus siedendem Alkohol rote, mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 161°). Bei einigen ähnlichen Versuchen wurde eine etwas verdünntere Natronlauge (100 ccm Wasser + 20 g NaOH) angewandt; gewöhnlich entstand statt der oben erwähnten zwei verschiedenen Niederschläge nur einer, und zwar ein gelber. Eine mit Wasser ausgewaschene Probe eines solchen zersetzte sich bei 72° unter lebhafter Gasentwicklung, enthielt Natrium, verbrannte auf dem Platinspatel unter schwacher Verpuffung, war aber weder das Nitrosamin (ber.: 19,18% N) noch auch das Natriumisodiazotat (ber.:

540 Mohr: Diazo- u. Azoverbindungen der Pyrazolreihe.

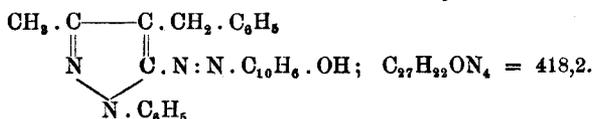
17,84% N und 7,32% Na), denn es enthielt 16,78% N und 2,83% Na. Wurde der mit Natronlauge ausgefällte Niederschlag mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen, so war er zwar aschefrei, zeigte aber doch nicht die Zusammensetzung des Nitrosamins $C_{17}H_{16}ON_4$.

Gef. f. C (69,82) +2,95; f. H (5,52) -0,13; f. N (19,18) -1,21%.

Bei einem anderen Versuche wurde der auf Zusatz von Natronlauge zur Diazoniumlösung ausfallende Niederschlag abfiltriert und das isodiazotathaltige Filtrat mit so wenig Essigsäure versetzt, daß der bereits erwähnte gelbe Niederschlag ausgefällt wurde, aber nicht wieder in Lösung ging. Dieser mit Wasser ausgewaschene und dann getrocknete Niederschlag zersetzte sich bei 60° unter lebhafter Gasentwicklung; auf dem Spatel verbrannte er unter lebhaftem Sprühen.

Die Stickstoffbestimmung im beiderseits offenen Rohr (Kohlensäure aus einem Kreuzlerschen Apparat) ergab 18,48% N, im einseitig geschlossenen Rohr mit Magnesit aber nur 17,82% (vorzeitige Zersetzung durch heiße Kohlensäure?); die Formel des Nitrosamins fordert 19,18% N.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzylpyrazol-5-azo- β -naphthol
(Diss. Schenke und F. Meyer),



Eine Diazolösung, bereitet aus 0,392 g Phenylmethylbenzylaminopyrazol (1 Mol.), 50 ccm 2,23-fach normaler Salzsäure (75 Mol.) und 1 Mol. titrierter Natriumnitritlösung, wurde zur Entfernung des bereits erwähnten, geringfügigen, gelben Niederschlags filtriert und dann in eine Lösung von 0,21 g β -Naphthol (1 Mol.) in 50 ccm 20,4-prozent. Natronlauge (210 Mol.) eingegossen. Sofort entstanden braunrote, amorphe Klümpchen des in Alkalilaugen unlöslichen Azofarbstoffs. Ausbeute 0,47 g = 75% der theoretischen. Der rohe Farbstoff wurde in siedendem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Wasserzusatz aus der erkalteten Lösung in feinen Nadelchen ausgefällt (0,25 g).

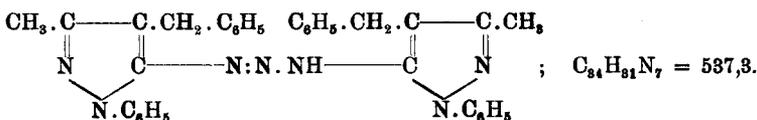
0,1434 g gaben 0,4075 g CO_2 und 0,0700 g H_2O .

0,1401 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 758 mm.

Gef. ($\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$) f. C (77,48) +0,02; f. H (5,30) +0,16; f. N (13,40) -0,02%.

Der Farbstoff besitzt, gepulvert, scharlachrote Farbe; er krystallisiert in dunkelroten Nadelchen oder Prismen, die unter dem Mikroskop deutlichen, grünen Oberflächenglanz zeigen. Schmp.: 162°. Der Farbstoff gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Lösung von der Farbe konzentrierter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung; in konzentrierter Salzsäure löst er sich mit roter, in Eisessig mit gelbroter Farbe. In Natronlauge, Ammoniak und verdünnten Mineralsäuren ist er unlöslich.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-diazoamidopyrazol
(Diss. Schenke und F. Meyer),



Die übliche Darstellung der Diazoamidverbindungen aus je einem Molekül Diazoniumsalz und salzsaurem Amin und überschüssigem Natriumacetat liefert im vorliegenden Falle in guter Ausbeute einen citronengelben Niederschlag, der bei etwa 80° braun wird und bei 82°—85° unter Gasentwicklung schmilzt; der Stickstoffgehalt solcher Rohprodukte schwankt von Fall zu Fall innerhalb weiter Grenzen (gef. 17,88% bis 15,18%; ber. für C₃₄H₃₁N₇: 18,25% N; ber. für das Nitrosamin C₁₇H₁₆ON₄: 19,18% N). Ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren dieser Rohprodukte konnte nicht gefunden werden. Vielleicht ist der Zusatz von Natriumacetat falsch; denn die wäßrige Lösung des salzsauren Phenylmethylbenzylaminopyrazols scheidet auf Zusatz von Natriumacetatlösung die freie Base (Schm. 76°; 15,97% N) ab. Daher wurden einige Versuche ohne Natriumacetat ausgeführt; das sich in theoretischer Ausbeute abscheidende Rohprodukt (gelber, flockiger Niederschlag, der sich bei 80° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt) wurde mit kochendem Äther behandelt, wobei die Hauptmenge sich in ein honiggelbes Öl verwandelte. Die abgegossene, gelbe, ätherische Lösung schied beim Erkalten gelbe Krystallblättchen ab, die aber nur 15,51% N enthielten. Das honiggelbe Öl erstarrte nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver. Bei einem anderen, ähnlichen Versuche wurde in eine gelbe, eiskalte Diazolösung, bereitet aus 2,10 g Amino-

1,0-fach molarer Natriumnitritlösung (10 M-M). Schon die ersten Nitrittropfen färben den Brei citronengelb; später wird die Masse orangegelb. Vollkommen klare Lösung entsteht nicht, da ein geringer orangegelber Niederschlag entsteht, bevor das Sulfat ganz verbraucht ist. Etwa eine Stunde nach dem Nitritzusatz filtriert man den orangegelben Niederschlag ab und trägt das orangegelbe, immer noch eiskalte Filtrat im Laufe von 10—15 Minuten in kleinen Portionen in 1,85 Liter kräftig siedende, 0,45-fach normale Schwefelsäure ein. Die Flüssigkeit trübt sich stark und scheidet gelbe Krystallblättchen, braune Tropfen oder harzige Klumpen ab. Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach Zusatz der schwefelsauren Diazolösung erhält man den Kolbeninhalt noch 5—10 Minuten lang im Kochen, läßt erkalten und filtriert das rohe Pyrazobenzotriazin ab. Das schwefelsaure Filtrat schüttelt man viermal mit je 200 ccm Äther aus (das letzte Ätherquantum färbt sich meist nur noch schwach gelb), trocknet die vereinigten ätherischen Lösungen mit Chlorcalcium oder Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit dem oben erwähnten rohen Pyrazobenzotriazin vereinigt. Macht man die schwefelsaure Lösung stark sodaalkalisch, so kann man ihr nun mit Äther geringe Mengen einer dunkelgrünen oder schwarzen Substanz entziehen, die indessen kein Pyrazobenzotriazin enthält. Schmelzpunkt des Rohproduktes 122°—130°; Rohausbeute 76—92% der theoretischen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt je einmal aus siedendem Ligroin und dann aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,3239 g gaben 0,8830 g CO₂ und 0,1461 g H₂O.

0,1525 g gaben 27,2 ccm N bei 19,4° und 759,6 mm.

0,1551 g gaben 28,3 ccm N bei 22° und 751 mm.

Gef. (C₁₇H₁₄N₄) f. C (74,40) —0,05; f. H (5,15) —0,10; f. N (20,44) —0,09; —0,12 %.

Methylbenzylpyrazobenzotriazin krystallisiert in vollkommen luftbeständigen Prismen oder schiefwinkligen Tafeln, deren Farbe je nach der Dicke gelb bis gelbbraun ist; es schmilzt bei 128°—130°¹⁾ zu einer braunen, durchsichtigen Flüssigkeit ohne

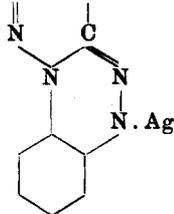
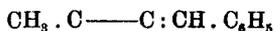
¹⁾ In Schenkes Dissertation (S. 55) steht, wahrscheinlich infolge eines Schreib- oder Druckfehlers, 138°—140°.

Gasentwicklung. Es löst sich schon bei Zimmertemperatur leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform; in Wasser ist es unlöslich; es kann umkrystallisiert werden aus sehr wenig siedendem, absolutem Alkohol, bequemer aus siedendem, verdünntem Alkohol oder aus siedendem Ligroin; 1 g erfordert zur klaren Lösung etwa 30 ccm siedenden, verdünnten Alkohol (70 Vol.-Proz. abs. Alkohol enthaltend) oder 29—42 ccm siedendes Ligroin; beim Erkalten krystallisiert aus diesen Lösungen 0,81—0,93 g wieder aus. Die Farbe dieser Lösungen ist gelb bis braun; die Ligroinlösungen fluoreszieren schön grün. In konzentrierter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure löst sich das Pyrazobenzotriazin bei Zimmertemperatur mit tiefblutroter Farbe. Die Lösung der Base in mäßig verdünnten Mineralsäuren zeigt dieselbe blutrote Farbe, aber weniger intensiv. Verdünnt man die konzentriert schwefelsaure Lösung mit viel Wasser, so verschwindet die rote Farbe sofort, indem sich die Base als citronengelbe Emulsion oder als feiner, gelber Niederschlag abscheidet. Die Lösungen der Base in mäßig verdünnten Mineralsäuren werden durch ein- oder zweimaliges Ausschütteln mit Benzol oder Äther vollkommen farblos, der Äther oder das Benzol färbt sich citronengelb. Die Hydrolyse der blutroten Salze ist also sehr beträchtlich. Eine benzolische Lösung der Base wird beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas blutrot. Die Lösung der Base in Eisessig ist citronengelb. In wäßrigen Alkalilaugen löst sich die Base nicht.

Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wird durch Zink ziemlich schnell entfärbt. Setzt man Kaliumpermanganatlösung zur schwefelsauren Lösung der Base, so verschwindet die Permanganatfarbe anfangs schnell, später langsamer (Gasentwicklung; schwarzbrauner Niederschlag).

Im Gegensatz zum 1,4-Diphenyl-3-methylbipyrazol, welches mit überschüssigem Essigsäureanhydrid leicht ein Acetylderivat liefert (vgl. Michaelis und Bender, a. a. O. S. 527), wird das Methylbenzylpyrazobenzotriazin (0,5 g) von siedendem Essigsäureanhydrid (20 ccm) im Lauf von 3 Stunden nicht verändert; denn wenn man in der erkalteten Masse das Essigsäureanhydrid durch kaltes Wasser zerstört, erhält man das Pyrazobenzotriazin unverändert wieder zurück (Mischschmelzpunkt).

Silbersalz des Methylbenzylpyrazobenzotriazins (?)
(Diss. F. Meyer),



(?) ; $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Ag} = 381,0$.

Nach der Vorschrift, welche Michaelis und Bender (a. a. O. S. 527) für die Darstellung des Silbersalzes des 1,4-Diphenyl-3-methylbipyrazols geben, wurde eine Lösung von 2,0 g Methylbenzylpyrazobenzotriazin (1,0 Mol.) in 40 ccm Alkohol ($D = 0,815$) mit einer Lösung von 1,6 g Silbernitrat (1,29 Mol.) in 50 ccm Alkohol ($D = 0,815$) versetzt. Nach einigen Minuten begann die gelbbraune Lösung, sich zu trüben und eine zähe, braune bis schwarzbraune Masse abzuscheiden, die sich an den Gefäßwänden festsetzte. Die hiervon abgegossene Lösung schied im Laufe der nächsten 2—4 Stunden noch etwas orangefarbenes Öl ab. Die hiervon abgegossene, klare, orangegelbe Lösung schied über Nacht orangegelbe Nadelchen ab, welche abfiltriert, mit etwas Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet wurden. Ausbeute 40—70% der theoretischen. Das vor den Nadeln sich abscheidende, gelbrote Öl kann manchmal durch Reiben mit dem Glasstabe zum Erstarren gebracht werden, anscheinend aber auch dadurch, daß man es in Berührung mit der alkoholischen Mutterlauge etwa 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen läßt. Das rohe Silbersalz beginnt meist, bei etwa 130° etwas weich zu werden, und schmilzt zwischen 167° und 170° zu einer klaren, blutroten Flüssigkeit. Manchmal war das Rohprodukt direkt analysenrein (Analysen 1, 2, 4 und 5); unreine Proben wurden aus siedendem Alkohol ($D = 0,815$) umkrystallisiert (Analysen 3 und 6); für 1,0 g rohes Silbersalz war etwa 16 ccm Alkohol nötig; beim Erkalten krystallisierte 0,65 g wieder aus (orangegelbe Nadelchen).

1. 0,1609 g gaben 21,93 ccm N bei $26,2^\circ$ und 746,6 mm.
2. 0,1508 g gaben 20,00 ccm N bei $22,5^\circ$ und 750,8 mm.
3. 0,1638 g gaben 21,1 ccm N bei 15° und 753,5 mm.

4. 0,2802 g gaben 0,1042 g AgCl.

5. 0,3055 g gaben 0,1155 g AgCl.

6. 0,2000 g gaben 0,0580 g Ag.

Gef. ($C_{17}H_{13}N_4Ag$) f. N (14,71) +0,05; +0,02; +0,17; f. Ag (28,32) -0,33; +0,13; +0,68%.

Da das Silbersalz sich in heißer, verdünnter Salpetersäure nicht reichlich genug löst, wurde es zur Silberbestimmung (Analyse 4 und 5) eine halbe Stunde lang mit verdünnter Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, das Silber mit verdünnter Salzsäure gefällt und noch einige Zeitlang erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das durch Methylbenzylpyrazobenzotriazin (und dessen Zersetzungsprodukte?) verunreinigte Chlorsilber auf dem Filter gesammelt, mit heißem Wasser, heißem, verdünntem und dann mit heißem, absolutem Alkohol gründlich ausgewaschen, bis alle organischen Beimengungen entfernt waren. Dann wurde nach Verdrängung des Alkohols mit Wasser das Chlorsilber auf dem Filter mit Ammoniak und die geringe Menge durch das Licht ausgeschiedenen Silbers mit Salpetersäure gelöst und als Chlorsilber aus dem Filtrat in der gewöhnlichen Weise abgeschieden und gewogen.

Das Silbersalz schmilzt bei 169° — 170° zu einer klaren, blutroten Flüssigkeit ohne Gasentwicklung. In siedendem Wasser ist das Salz fast unlöslich; die sehr schwach gelblich gefärbte Lösung reagiert neutral. In heißer, ziemlich konzentrierter Salpetersäure ($D = ca. 1,3$) löst es sich mit blutroter Farbe; beim Erkalten scheidet sich nichts aus; auf Zusatz von Salzsäure entsteht sofort reichliche Chlorsilberfällung. Merkwürdig ist der Unterschied im Verhalten des Methylbenzylpyrazobenzotriazins und seines Silbersalzes gegen Zinkstaub und Natronlauge. Kocht man Natronlauge mit Zinkstaub, bis die gewöhnlich auftretende, geringe Ammoniakentwicklung beendet ist, und gibt nun etwas Methylbenzylpyrazobenzotriazin zu, so entwickelt sich kein Ammoniak (Lackmuspapier bleibt rot); aus dem Silbersalz entsteht unter denselben Bedingungen so viel Ammoniak, daß man es deutlich riechen kann. Enthielte das Silbersalz Silbernitrat in irgend einer Form, etwa nach der Formel $C_{17}H_{14}N_4 + AgNO_3$, so wäre die Ammoniakentwicklung mit Zinkstaub und Natronlauge leicht zu erklären; dann müßten aber auf ein Silberatom fünf Stickstoffatome kommen; die Analysen stimmen aber befriedigend auf das Verhältnis $1Ag:4N$.

Meinen Assistenten, den Herren Dr. Gert und Dr. E. Friederich, danke ich bestens für ihre Hilfe bei einigen der hier beschriebenen Versuche.