

Es ist wohl kaum nöthig, darauf hinzuweisen, dass die Wehnel-Flamme auch für andere Untersuchungen wesentliche Vortheile bieten kann, da sie bei sehr hoher Temperatur den Ausschluss anderer Gase, als der gewünschten, gestattet.

Dresden, den 28. December 1899. Labor. d. Verf.

## 22. Carl Bülow: Beitrag zur Kenntniss fett-aromatischer Azo- und Disazo-Combinationen des Paraphenylendiamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 28. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

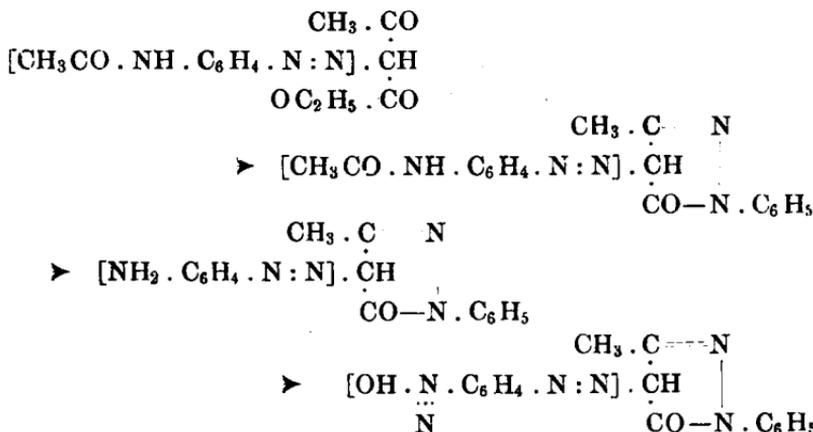
Während fett-aromatische Monoazoverbindungen schon seit längerer Zeit bekannt geworden sind, hat erst vor kurzem Wedekind durch Combination von Tetrazoniumdiphenyl mit zwei Molekülen Acetessigester den ersten Repräsentanten fett-aromatischer (*aa*)-Disazofarbstoffe hergestellt<sup>1)</sup>: Ihm folgte als zweiter das von Bülow und v. Reden<sup>2)</sup> in essigsaurer Lösung gewonnenes Product aus der Tetrazoverbindung der *o*-Diamidodiphensäure und acetessigsaurem Aethyl.

Weit interessanter gestaltet sich die Bildung und Zersetzung einfacher und gemischter, fett-aromatischer etc. (*b*)-Disazocombinationen des Paraphenylendiamins. Man geht dabei aus von dem leicht zugänglichen und technisch äusserst wichtigen Acet-*p*-phenylendiamin. Aus seiner Diazoniumverbindung und Acetessigester oder ähnlichen aliphatischen Componenten gelangt man zu Verbindungen, die mit Phenylhydrazin, Semicarbazid oder Hydroxylamin leicht zu Azopyrazolonen und Isazoxolonen condensirt werden können. Behandelt man diese in der Siedehitze mit caustischen Alkalien oder Säuren, so wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält Substanzen, in denen paraständig zur Azogruppe, eine reactionsfähige Amidogruppe sich befindet, die sich nun durch salpetrige Säure leicht und glatt in eine Diazoniumgruppe verwandeln lässt.

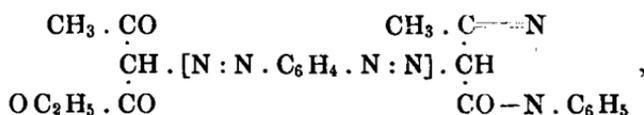
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 295, 238. Wedekind betrachtet die Verbindung als Dihydrizon und bezeichnet sie als »Dibutanonsäureester-2-phenylhydrizon«, während er, dem entgegen, ihr Condensationsproduct mit 2 Molekülen Phenylhydrazin, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-{4-azo-Benzidin-azo-4}-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, als (*aa*)-Disazoverbindung ansieht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2579.

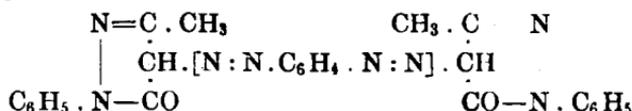
Der Verlauf der Reactionen ist demgemäss in allen diesen Fällen dem folgenden Beispiel analog zu formuliren:



Legt man die letzte Verbindung aufs Neue mit Acetessigester zusammen, so entsteht das unsymmetrische oder »gemischte« Disazomolekül:

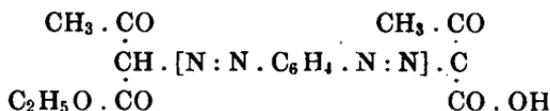


welches nun erst, durch nochmalige Condensation mit Phenylhydrazin, zum »ungemischten« (b) Disazofarbstoff<sup>1)</sup>



wird.

Zu demselben Körper kann man indessen auch gelangen, wenn man die Combination: [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester verseift. Es resultirt die [act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-acetessigsäure, die diazotirt und mit Acetessigester in essigsaurer Lösung gekuppelt, nunmehr das Product:



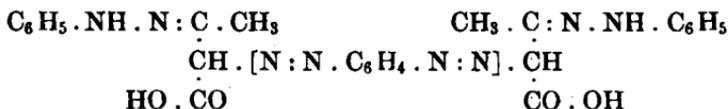
entstehen lässt.

Aus ihm kann man dann weiterhin auf zwei Wegen obigen symmetrischen (b) Diszofarbstoff, das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, gewinnen:

<sup>1)</sup> Carl Bülow: Chem. Technologie der Azofarbstoffe. Leipzig 1898, Bd. I. 81, 82, Bd. II. 385.

1. Indem man es in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin kocht, wobei Wasser und Alkohol austritt, oder aber,

2. Indem man es zunächst verseift, d. h. die symmetrische Acetessigsäure-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäure herstellt und sie in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin zu dem Zwischenproduct: Acetessigsäurephenylhydrazon-[azo-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäurephenylhydrazon:



verbindet.

Aus ihm erhält man dann durch Kochen mit Eisessig, unter Wasserspaltung, den Disazopyrazolonfarbstoff.

Und endlich führt noch ein dritter Weg zum gleichen Ziel: Man combinirt die Diazoniumverbindung des Acet-*p*-phenylendiamins in essigsaurer Lösung mit dem aus Phenylhydrazin und Acetessigestergewonnenen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, spaltet aus dem Kupplungsproduct durch Kochen mit Mineralsäuren oder Aetzalkalien die Acetgruppe ab, diazotirt, und legt nochmals unter geeigneten Bedingungen mit dem genannten Pyrazolon zusammen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Darstellung eines Disazofarbstoffes der Paraphenylendiaminreihe handelt, dessen erster Component ein heterocyclischer im Sinne der oben genannten Formel, dessen anderer aber ein Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säure der carbocyclischen Reihe ist. Hier führen drei Wege zum Ziel.

Man legt die Diazoniumverbindung des Acet-*p*-phenylendiamins zusammen

1. mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säuren, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit den geeigneten heterocyclischen Componenten,

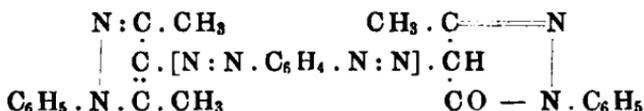
2. mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säuren, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, combinirt mit einem 1-3-Diketon oder einem ähnlichen Product der aliphatischen Reihe und condensirt den erhaltenen fettaromatischen Disazofarbstoff mit einem geeigneten Hydrazin oder Hydroxylamin,

3. mit dem geeigneten heterocyclischen Componenten (Pyrazolon, Isoxazolon), spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit einem Phenol, Amin, Amidophenol, deren Sulfo- oder Carbon-Säuren.

Etwas verwickelter werden die Darstellungsmethoden, wenn man zum »Componenten« einer aromatisch-heterocyclischen Diazoazoverbindung nicht die gleiche kuppelungsfähige aliphatische Substanz wählt wie bei der ersten Vereinigung, d. h. wenn gemischte (*b*)-Disazofarb-

stoffe angefertigt werden sollen, deren Endglieder nicht die gleichen heterocyclischen Kerne besitzen. Diese sollen indessen in diesem Falle mit demselben Hydrazin oder Hydroxylamin erzeugt worden sein.

Wir können die folgenden vier Wege einschlagen, um, unter den obigen Voraussetzungen, z. B. zum 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[-4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4-]-1-phenyl-3.5-dimethylpyrazol



zu gelangen.

Man combinirt die Diazoniumverbindung des Acet-*p*-phenylendiamins

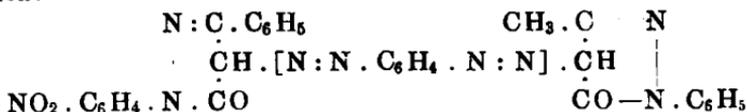
1. mit Acetessigester, condensirt mit Phenylhydrazin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, combinirt mit Acetylaceton und condensirt mit Phenylhydrazin,

2. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und verfährt des weiteren wie unter 1.,

3. mit Acetylaceton, condensirt mit Phenylhydrazin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, combinirt mit Acetessigester in essigsaurer Lösung und condensirt abermals mit Phenylhydrazin,

4. mit Acetylaceton, condensirt mit Phenylhydrazin, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und combinirt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Am complicirtesten aber wird die Sachlage, wenn zum Kuppeln mit *p*-Phenylendiamin nicht nur verschiedene, combinationsfähige, aliphatische Substanzen, sondern auch verschiedene Hydrazine und dergl. angewandt werden. Man kann z. B. die acht folgenden Methoden zur Anwendung bringen, um 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[-4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4-]-1-*p*-nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon:



herzustellen.

Man combinirt diazotirtes Acet-*p*-phenylendiamin

1. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und legt zusammen mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon,

2. mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, kuppelt mit Benzoylessigester und condensirt mit *p*-Nitrophenylhydrazin,

3. mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und combinirt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

4. mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, legt zusammen mit Acetessigester und condensirt mit Phenylhydrazin.

5. mit Acetessigester, lässt Phenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit 1-*p*-Nitrophenylen-3-phenyl-5-pyrazolon,

6. mit Acetessigester, lässt Phenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, kuppelt mit Benzoylessigester und condensirt mit 1-*p*-Nitrophenylhydrazin,

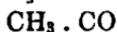
7. mit Benzoylessigester, lässt 1-*p*-Nitrophenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt und kuppelt mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

8. mit Benzoylessigester, lässt 1-*p*-Nitrophenylhydrazin auf den fettaromatischen Azokörper einwirken, spaltet die Acetgruppe ab, diazotirt, legt zusammen mit Acetessigester und condensirt mit Phenylhydrazin.

Aus vorstehenden gedrängten Auseinandersetzungen ersieht man, dass die Zahl der nach diesen Methoden zu gewinnenden Verbindungen Legion ist. Im Nachfolgenden sollen einige der interessanteren und grundlegenden Acetessigestercondensationen und Spaltungen beschrieben werden, wodurch ich mir gleichzeitig die weitere Bearbeitung dieses Gebietes in der angedeuteten Richtung vorbehalten möchte.

#### Experimenteller Theil.

[inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester,



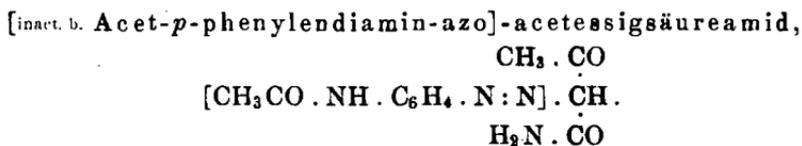
Das als Ausgangsmaterial dienende Acet-*p*-phenylendiamin wurde nach dem Verfahren von Nietzki (diese Berichte 17, 344) aus *p*-Nitroacetanilid durch Reduction mit Eisenfeile und 10 pCt. der theoretisch nöthigen Menge Essigsäure ausgeführt, wobei bemerkt werden mag, dass man dann am schnellsten und sichersten zum Ziele gelangt, wenn man nicht in Porcellan- oder emaillirten Gefäßen arbeitet, sondern in gusseisernen Schalen.

15 g feinst verriebenes Acet-*p*-phenylendiamin werden in 200 ccm Wasser gelöst, unter beständigem Rühren abgekühlt, 200 g Eis und 45 g Salzsäure (30 proc.) hinzugefügt und dann durch Zusatz von etwa 7 g Natriumnitrit, gelöst in der vierfachen Menge Wassers, diazotirt. Nach beendeter Diazotirung, die durch Jodkaliumstärkepapier zu controlliren ist, lässt man die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit ein-

laufen in eine alkoholisch-wässrige Lösung von 13.5 g Acetessigester und fügt nun zu diesem Reaktionsgemisch soviel concentrirte, wässrige Natriumacetatlösung hinzu, bis die Salzsäure vollkommen gebunden und durch Essigsäure ersetzt ist. Lässt man die alsbald milchig trübe werdende Flüssigkeit in der Kälte ruhig 24 Stunden stehen, so ist die Combination meistens beendet, was man am einfachsten auf folgende Weise erkennt: Man bringt einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf Fliesspapier und betupft den farblosen Rand des Auslaufes mit Sodalösung. Entsteht eine gelbe Färbung, so ist das ein Beweis dafür, dass noch unveränderte Diazoniumverbindung zugegen ist, die mit dem im Ueberschuss vorhandenen Acetessigester unter dem Einfluss des Alkalis schnellstens zum Farbstoff zusammeneht. Man muss im Interesse guter Ausbeuten die essigsäure Flüssigkeit so lange stehen lassen, bis alle Diazoniumlösung verschwunden ist. Der Zusammenschluss wird befördert, wenn man ihn bei etwa 15—20° vor sich gehen lässt, gemeinlich indessen auf Kosten der Reinheit des Combinationsproductes. Letzteres scheidet sich in kugeligen, strohgelben Krystallnadeln aus. Es wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt<sup>1)</sup>; man erhält es dann beim langsamen Abkühlen des Lösungsmittels in derberen Krystallen, die bei 148° schmelzen, in Wasser schwierig, in Aether und Schwefelkohlenstoff kaum, dagegen leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Eisessig. Aus der eisessigsäuren Lösung kann es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser schön krystallinisch abgeschieden werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester mit rein gelber Farbe auf, die durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht geändert wird.

0.1206 g Sbst.: 0.2535 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O. — 0.1157 g Sbst.: 0.2435 g CO<sub>2</sub>, 0.0639 g H<sub>2</sub>O. — 0.1890 g Sbst.: 24.5 ccm N (19°, 743 mm). — 0.2407 g Sbst.: 31.6 ccm N (17°, 728 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.34, H 5.81, N 14.43.  
Gef. » 57.30, 57.39, » 6.05, 6.14, » 14.56, 14.58.



2 g [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 50 ccm wässrigem Ammoniak über-

<sup>1)</sup> Die Mutterlaugen verarbeitet man zweckmässig auf [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, indem man Eisessig und Phenylhydrazin hinzufügt und erwärmt.

gossen. Man erwärmt schwach, lässt stehen und versetzt nach 12 Stunden mit soviel Wasser bis die Krystallisation eingeleitet ist. Es scheidet sich ein canariengelber Körper ab, der, mehrmals aus verdünntem Alkohol umgelöst, in glänzenden, breiten Nadeln auskrystallisiert, die unter Zersetzung bei 228 – 229° schmelzen. Sie sind so gut wie unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Aether, löslicher in Essigester und leicht löslich in Aceton. Von warmen, selbst stark verdünnten Aetzalkalien wird das Säureamid leicht mit rein gelber Farbe aufgenommen, und aus diesen Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden; auch verdünntes, kohlen-saures Natrium löst es in der Siedehitze, beim Erkalten fällt es indessen in diesem Falle wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es gleichfalls mit gelber Farbe auf, Bichromatzusatz erzeugt keine charakteristische Reaction, es macht sie nur unwesentlich grünlicher. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, ohne zu destilliren.

0.0523 g Sbst.: 0.1055 g CO<sub>2</sub>, 0.0262 g H<sub>2</sub>O. — 0.0798 g Sbst.: 0.1597 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 54.96, H 5.34.  
Gef. » 55.01, 54.58, » 5.56, 5.53.

[*inact.* b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäuremethyl-  
amid, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \cdot \\ \text{amid, } [\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N}] \cdot \text{CH} \\ \cdot \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$

wird auf analoge Weise wie die vorhergehende Verbindung gewonnen: Man versetzt eine concentrirt-alkoholische Lösung von [*inact.* b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester mit überschüssigem, 33-procentigen Methylamin und lässt 24 Stunden verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die abgeschiedenen, haarfeinen, langen, schwefelgelben Krystallnadeln sind sofort analysenrein.

Das Methylamid löst sich beim Erwärmen mit ganz verdünnten Aetzalkalilösungen auf und fällt durch Zusatz von Säure unverändert wieder aus. Kocht man es dagegen längere Zeit mit 10-procentigem Aetznatron, so wird die Acetyl-Gruppe abgespalten, und man erhält eine basische Verbindung. Versetzt man deren saure Lösung mit salpetriger Säure, so entsteht eine Diazoniumflüssigkeit, die mit R-Salz combinirt ein substantives Violet liefert.

Die Methylamidcombination wird von Schwefelsäure mit rein grünlich-gelber Farbe aufgenommen, die durch Zusatz von Eisenchlorid nicht verändert, durch Kaliumbichromat nur weniger intensiv gefärbt wird.

Sie ist sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, besser löslich in Aceton und am besten in Alkohol und Eisessig, aus denen sie am zweckmässigsten, wenn nöthig, umkrystallisirt wird.

Während das obige [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigsäureamid, ganz ähnlich dem entsprechenden [b. Anilin-azo]-acetessigsäureamid<sup>1)</sup>, schon durch Kochen der alkoholisch-essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin in sein Pyrazolon übergeführt werden kann, geht eine solche Umsetzung bei dem vorliegenden Methylamid, entsprechend der stärkeren Basicität des Methylamins gegenüber dem Ammoniak, weit schwieriger vor sich. Erst wenn man es mit freiem Phenylhydrazin oder aber mit seiner eisessigsäuren Lösung stundenlang am Rückflusskühler kocht, wird Wasser und Methylamin abgespalten, und es entsteht das bei 222–232° schmelzende [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

0.0375 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 737 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 20.29. Gef. N 20.29.

[inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4-]-1-phenyl-3-methyl-  
CH<sub>3</sub>. C = N

5-pyrazolon, [CH<sub>3</sub>CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N:N].  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CO-N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$

stellt man dar, indem man in eine siedende alkoholische Lösung von [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester die berechnete Menge Phenylhydrazin in essigsäurer Lösung einlaufen lässt. Die Flüssigkeit färbt sich schnell braunroth, und bald beginnt sich das Condensationsproduct in feinen, gelb-rothen Nadeln auszuschcheiden, die, aus Alkohol umkrystallisirt, beim Erkalten zu einem dichten Filz erstarren. Schmp. 222–223°. Da es sich, fein vertheilt, in der Kälte in verdünnter Natronlauge orangefarben auflöst und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden kann, so muss man auch hier den sauren Charakter der Verbindung auf das auxochrome Methinmolekül des Pyrazolonringes zurückführen. An eine Aufspaltung des fünfgliedrigen Ringes ist nicht zu denken<sup>2)</sup>; denn auch von verdünnten kohlensauren Alkalien wird es, allerdings erst in der Siedehitze, mit rein gelber Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure ebenfalls niedergeschlagen. Concentrirte Schwefelsäure löst es gelb, Bichromatzusatz färbt es vorübergehend grün. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt sich das Azopyrazolon. — [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon löst sich kaum in Ligroïn, schwer in Schwefelkohlenstoff, besser in Aether, sehr leicht in Eisessig, Aceton, Benzol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 205.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 203.

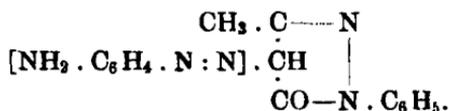
und Essigester, und kann aus diesen Lösungen event. durch Ligroin krystallinisch ausgefällt werden.

0.1340 g Sbst.: 0.3162 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1085 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1225 g Sbst.: 22.8 ccm N (14°, 733 mm). — 0.0761 g Sbst.: 14 ccm N (16.2°, 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 64.42, H 5.11, N 20.89.

Gef. » 64.37, » 5.09, » 20.92, 21.10, 20.81.

[act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,



15 g [inact. b. Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 250 ccm Wasser und 90 ccm 10-procentiger Natronlauge übergossen und 6 Stunden lang am Rückflusskühler, zwecks Abspaltung der Acetylgruppe, gekocht. Zunächst löst sich das Acetylazopyrazolon mit rein gelber Farbe auf, die mit fortschreitender Reaction nur etwas heller und reiner erscheint, während eine durch Kohlensäure ausgefällte Probe bedeutend röther ausfällt, als vor der Verseifung. Von dem Ende der Reaction kann man sich indessen nur dadurch überzeugen, dass man die abgeschiedene Substanz mit verdünnter Salzsäure behandelt. Nur dann tritt vollständige Lösung zu einer orangen, klaren Flüssigkeit ein, wenn die Verseifung beendet ist, da der acetylierte Körper in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist.

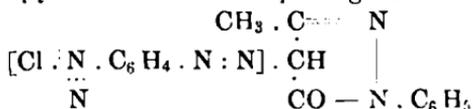
Nach beendeter Verseifung versetzt man mit dem 6-fachen Volumen Wasser, filtrirt und scheidet das [act. b. *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Einleiten von genügend Kohlensäure ab. Der krystallinische, sehr gut filtrirbare Niederschlag wird mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und aus viel Alkohol, in welchem die Verbindung nicht gerade leicht löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält braunrothe, sehr lebhaft glänzende, derbe Nadeln vom Schmp. 206—207°. — Sie lösen sich mit orangegelber Farbe schwer in Aether, leicht in Chloroform und siedendem Eisessig und sehr leicht in Aceton und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Von concentrirter Schwefelsäure wird die basische Verbindung mit rein gelber Farbe aufgenommen, durch einen Tropfen Bichromat tritt schnell wieder verschwindende Blaugrünfärbung auf, die Lösung bleibt aber dauernd schmutziggrün. Die Farbenreaction ist nicht als Bülow'sche Reaction aufzufassen, sondern zurückzuführen auf Oxydationserscheinungen der freien Amidogruppe. In concentrirter Salzsäure ist die neue basische Verbindung geradezu zerfließlich; beim Ver-



Eisenchlorid ändert die Farbe nicht, Bichromat macht sie schmutzigrünlich.

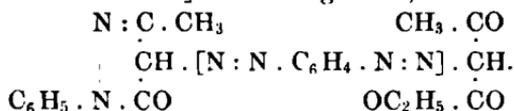
[*inact. b.* Benzoyl-*p*-phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ist nicht löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Aether, etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig und sehr leicht löslich in Nitrobenzol; aus letzterem kann es durch Zusatz von Ligroin schön krystallinisch gefällt werden.

[*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon und salpetrige Säure,



2 g feinst zerriebenes [*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon werden mit 100 ccm Wasser und 5 ccm reiner Salzsäure auf 36° erwärmt, bis man einen homogenen, gelben Brei der basischen Verbindung erhält. Dann kühlt man auf etwa 10° ab und titirt mit 20-procentiger Natriumnitritlösung bis zur bleibenden Salpetrigsäurereaction. Die erhaltene Diazoflüssigkeit ist orangeroth gefärbt und zeigt die für [Diazo-*p*-phenylendiamin-azo]-R<sup>1</sup>-verbindungen von Bülow aufgefundenen charakteristische allgemeine Reaction<sup>2)</sup>. beim Eingiessen in eine eiskalt gehaltene Soda- oder Natriumacetat-Lösung nach Blau hin umzuschlagen, ein sicheres Zeichen dass die in Parastellung zur Azogruppe stehende Amidogruppe des Benzolkernes in die Diazogruppe umgewandelt worden ist. — Aus der wässrigen Lösung kann man das Diazoniumchlorid durch Aussalzen abscheiden; bringt man es durch Erwärmen der salzhaltigen Flüssigkeit auf 40° wieder in Lösung, wobei eine Zersetzung noch nicht eintritt, so scheidet es sich beim Erkalten in orangegelben Krystallaggregaten ab. Sie sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Von einer Analyse der Substanz wurde abgesehen, weil ihre Umsetzungsproducte sie zweifelsohne als die Diazoniumverbindung des [*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons charakterisiren.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester,



Die wie oben hergestellte Diazoverbindung aus 2 g [*act. b.* *p*-Phenylendiamin-azo]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon lässt man unter tüch-

<sup>1)</sup> Wo R einen carbocyclischen oder heterocyclischen Componenten be-  
deutet.

<sup>2)</sup> Bülow, Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, 397.

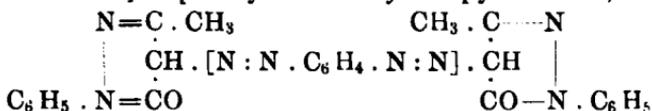
tigem Rühren einlaufen in eine wässrige Lösung von 2 g Acetessigester, welche mit 30 ccm einer 10-procentigen Natriumacetatlösung versetzt worden war. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines flockig-krystallinischen Niederschlages. Zur Vollendung der Reaction lässt man 24 Stunden lang rühren, filtrirt, wäscht und krystallisirt aus viel Alkohol um. Der neue Körper scheidet sich in ziegelrothen Kryställchen ab, die bei 181—182° schmelzen. Ausbeute 8.5 g.

Er ist in kalter, verdünnter Natronlauge sehr leicht mit oranger Farbe löslich und kann durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung wieder ausgefällt werden. Mit gleicher Nüance wird er von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Eisenchloridzusatz verändert sie nicht, durch Kaliumbichromat aber wird sie schmutzigrün. In Ligroin ist er nicht unlöslich, löslicher aber in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, leicht löslich in Aceton, Eisessig und Essigester, immer orangegeleb — dagegen blauroth in concentrirter Salzsäure. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel fällt schon ein geringer Wasserzusatz ihn wieder aus.

0.1583 g Sbst.: 0.3610 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O. — 0.1014 g Sbst.: 0.2259 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 0.3806 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.1102 g Sbst.: 18 ccm N (735 mm, 15°).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.83, H 5.09, N 19.35,  
Gef. » 61.19, 60.77, 60.52, » 5.51, 5.26, 5.21, » 18.85.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,



1/2 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester wird in genügend siedendem Alkohol gelöst und die Mischung von 1/2 g Phenylhydrazin mit überschüssigem Eisessig hinzugegeben. Die essigsauer-alkoholische Flüssigkeit färbt sich schnell dunkel bräunlichroth, und nach 5 Minuten Kochens beginnt die Abscheidung rother Krystallnadelchen, denen die obige Zusammensetzung zukommt. Zur Vollendung der Reaction erhält man noch weitere 25 Minuten im Sieden und filtrirt dann den Niederschlag siedend heiss ab. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt über 280°.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Disazopyrazolon mit orangerother Farbe auf; Kaliumbichromatzusatz wandelt sie durch Schmutzgrün in reines Grün um, während Eisenchlorid sie nicht verändert. Kalte, ganz verdünnte Natronlauge löst es langsam, schneller in der Siedehitze orangefarben auf, ein Verhalten, das mit der Azoformel in bestem Einklang steht. Aus diesen Lösungen wird es durch Ein-

leiten von Kohlensäure oder durch Zusatz von Essigsäure unverändert wieder abgeschieden. Von concentrirter, wässriger Salzsäure wird der Disazokörper blauröth aufgelöst, Wasserzusatz fällt ihn unverändert aus.

Wie schon aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ist der oben genannte Körper sehr schwer löslich in Alkohol, dagegen besser löslich in siedendem Eisessig, Aceton, Essigester und Benzol und leicht löslich in Nitrobenzol, woraus er durch Alkoholzusatz mikrokristallinisch gefällt werden kann. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure wird er zerstört, denn nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit schmierige Producte ab.

0.1086 g Sbst.: 0.2598 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O. — 0.0955 g Sbst.: 19.2 ccm (734 mm, 14°).

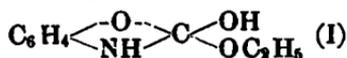
C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.27, H 4.60, N 23.43.  
Gef. » 65.13, » 4.84, » 22.83.

### 23. J. H. Ransom: -Ueber *o*-Oxyphenylurethan und *o*-Aminophenyl - Aethylcarbonat.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. R. Stelzner.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand habe ich nachgewiesen, dass das Reductionsproduct (Schmp. 85°) von *o*-Nitrophenyl-Aethylcarbonat nicht *o*-Aminophenyläthylcarbonat ist, sondern *o*-Oxyphenylurethan, entstanden durch eine molekulare Umlagerung bei der Reduction. Aus den früher angegebenen Gründen kam für *o*-Oxyphenylurethan ausser der wahrscheinlicheren, für gewöhnlich angenommenen Formel HO . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . NH . COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II) noch die für ein Ortho-derivat wohl mögliche Ringformel<sup>2)</sup>



in Betracht. In der That stand das Verhalten von Oxyphenylurethan nach den bis dahin ausgeführten Versuchen in weit besserem Einklang mit der Ringformel (I) als mit der Phenolformel (II): erstens hat die Verbindung saure Eigenschaften, aber sie reagirt sehr schwer mit Methyljodid in alkalischer Lösung<sup>3)</sup> und ein Anisidinderivat

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1060.

<sup>2)</sup> Für die Bedeutung einer solchen Verbindung wird auf die erste Mittheilung verwiesen.

<sup>3)</sup> Vgl. Bamberger, Ann. d. Chem. 273, 275 und 283.