

oder deren Salze scheint eine allgemeine Reaction zu sein; sie ist bei Thioessigsäure und Natriummercaptid von Kekulé und Lindemann¹⁾ nachgewiesen worden.

Kopenhagen. Chem. Laborat. d. polytechnischen Lehranstalt.

353. Carl Bülow und Fritz Schlotterbeck. Zur Kenntniss der Azoverbindungen des Acetylacetons²⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Juni 1902.)

Die Combinationen aromatischer Diazoniumverbindungen mit Componenten der aliphatischen Reihe, welche, wie Malonsäureester, Acetessigsäureester, Benzoylacetone, eine saure Methylengruppe enthalten, wurden seither in alkalischer, in neutraler oder in essigsaurer Lösung ausgeführt. Man gelangt so entweder durch intramolekulare Atomverschiebung zu den entsprechenden Hydrazonen oder aber zu fettaromatischen Azoverbindungen, in denen das Wasserstoffatom des mit dem Azorest verketeten Methins bezw. die enolische Hydroxylgruppe des angewandten 1.3-Ketosäureesters oder 1.3-Diketons als das Auxochrom des Complexes anzusehen ist³⁾. Wir haben nun bereits im Jahre 1899 die bis dahin bei der Kuppelung von Diazoniumsalzlösungen mit aliphatischen Componenten noch nicht constatirte Beobachtung gemacht, dass sich Acetylacetone nicht nur nach allen bekannten Methoden, sondern auch in stark salzsaurem Lösung mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrodiazobenzol zu Combinationsproducten zusammenlegen lässt. Da nun aber unter den eben genannten Bedingungen eine molekulare Umlagerung in obigem Sinne kaum angenommen werden dürfte, so sehen wir in dieser Thatsache einen weiteren Beweis für die von Bülow verschiedentlich vertretene Anschauung, dass nur in ganz wenigen und hinreichend bekannten Fällen bei der Combination von Diazoniumverbindungen mit Componenten der aliphatischen oder Harnsäure-Gruppe unzweifelhafte Hydrazone, sonst aber überwiegend Körper entstehen, welche die unveränderte Azogruppe enthalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 123, 273.

²⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. Schlotterbeck, Tübingen, Pietzker 1902. Die Untersuchung wurde bereits im Juli des Jahres 1899 begonnen, leider aber erst zu Anfang des laufenden von meinem Mitarbeiter zum Abschluss gebracht. Bülow.

³⁾ Bülow, diese Berichte 32, 198 und 2638 [1899].

Demensprechend gelang es uns auch selbst dann nicht, die drei isomeren [Nitrilanilin-azo]-acetylacetone zu acetylieren, als wir die Methode anwandten, mit deren Hülfe der [Anilin-azo]-acetessigester kürzlich in das ihm entsprechende acylierte Hydrazon¹⁾ umgewandelt werden konnte, und durch welche sich auch das [Anilin-azo]-acetylaceton leicht in das symmetrische α -Acetylmonophenylhydrazon des Diacetylketons überführen lässt.

Diese Thatsache dürfte in einem gewissen Zusammenhange mit der Beobachtung stehen, dass Diazobenzol, im Gegensatz zu seinen Nitrosstitutionsproducten, in salzsaurer Lösung mit dem genannten 1.3-Diketon nicht merklich kupfelt. Die Nitrogruppen befördern einerseits die Reaktionsfähigkeit der Diazoniumsalzlösungen und verleihen andererseits, wenn sie im fettaromatischen Azocomplex vorhanden sind, dem Molekül ein stabileres Gepräge.

[Anilin-azo]-acetylaceton.

Während Beyer und Claisen²⁾ das [Anilin-azo]-acetylaceton gewannen, indem sie die wässrigen Lösungen äquimolekularer Mengen von Acetylacetonnatrium und Benzoldiazoniumchlorid vermischten, verfahren wir folgendermaassen: 40 g Acetylaceton werden in Wasser gelöst und eine kalt gesättigte Lösung von 210 g Natriumacetat hinzugefügt. Zu dieser Mischung giesst man die aus 37 g Anilin mit Hülfe von 115 g Salzsäure und 31 g Natriumnitrit nach bekanntem Verfahren hergestellte Benzoldiazoniumchloridlösung, rührt tüchtig durch und lässt das Ganze im Eisschrank 24 Stunden bzw. so lange stehen, bis der farblose Auslauf einer auf Fliespapier gebrachten Probe mit einem daneben gebrachten Tropfen alkalischer 2-Naphtol-3.6-disulfosäuresalzlösung keine Rothfärbung mehr liefert. Das abgeschiedene [Anilin-azo]-acetylaceton erhält man, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in centimeterlangen, gelben Nadeln vom Schmp. 90°. Es wird von verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden. Mit gleicher Farbe löst es sich in reiner, concentrirter Schwefelsäure; Zusatz von Kaliumbichromat ruft zwar Bräunung, aber nicht die charakteristische Farbenänderung der Bülow'schen Reaction hervor. Im Uebrigen zeigt es die von den genannten Forschern und die von v. Pechmann³⁾ angegebenen Reactionen.

¹⁾ Bülow und Hailer, diese Berichte 35, 920 [1902].

²⁾ Beyer und Claisen, diese Berichte 21, 7102 [1888].

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 3195 [1892].

Ein Spaltungsversuch, ausgeführt durch 90-stündiges Kochen des Azokörpers mit destillirtem Wasser am Rückflusskühler, führte zu keinem Ziel, wir gewannen die angewandte Substanz unverändert zurück; kocht man sie aber mit der 20-fachen Menge 15-procentiger Natronlauge am absteigenden Kühler unter Ersatz des verdampften Wassers, so destillirt mit den Wasserdämpfen ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, während sich im Kolben ein harziger Kuchen abscheidet. Das wässrige, die Oeltropfen enthaltende Destillat wird mit 20 ccm 38-procentiger Salzsäure angesäuert. Schüttelt man nun tüchtig durch, so geht der grösste Theil des Oeles in Lösung, während gleichzeitig ein flockiger Niederschlag entsteht, der leicht mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Verdampft man das Lösungsmittel, so hinterbleibt ein weisser, krystallinischer Rückstand, verunreinigt durch etwas rothe Schmiere. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn in schön ausgebildeten weissen Nadeln vom Schmp. 186°. Eine Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{15}H_{16}O_4$ stimmen; über die Constitution der Verbindung soll später berichtet werden.

Das saure, wässrige, ausgeätherte Destillat wird mit Aetzkalki übersättigt und dann mehrere Male mit Aether durchgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterlassen beim Verdampfen ein Oel, welches sich als reines Anilin erwies. Zur Identificirung wurde es diazotirt, und die gewonnene Diazoniumsalzlösung mit β -Naphthol gekuppelt. Das so erhaltene Combinationsproduct zeigte alle Eigenschaften des bekannten »Benzol-azo- β -naphthols« und schmolz wie dieses bei 134°¹⁾.

1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-[anilin-azo-]pyrazol.

In nicht ganz analysenreiner Form erhielten Beyer und Claisen (l. c.) das genannte Pyrazol durch Erhitzen von [Anilin-azo]-acetylaceton mit Phenylhydrazin. Wir gewannen es in bester Ausbeute, als wir äquimolekulare Mengen der beiden Verbindungen in essigsaurer Lösung eine halbe Stunde am Rückflusskühler kochten und dann das durch Wasser ausgefällte harzige Condensationsproduct aus schwach Salzsäure-haltigem, siedendem Alkohol umkrystallisirten. Schmp. der reinen Substanz 62°.

¹⁾ Eine ganz ähnliche Beobachtung hat in jüngster Zeit Favrel. *Bullet. de la soc. chim.* 3. Ser. Bd. XXVII—XXVIII, 8, 330 gemacht; er gewann durch Verschmelzen von Acetylaceton-[azo-Benzidin-azo]-acetylaceton ebenfalls die ursprüngliche, zur Kuppelung angewandte Base, in diesem Falle Benzidin, zurück, eine Reaction, die ihrer besonderen Eigenart wegen der genauen Untersuchung bedarf.

0.1565 g Sbst.: 28.2 ccm N (19°, 742 mm). — 0.1777 g Sbst.: 32 ccm N (21°, 742 mm).

$C_{17}H_{16}N_4$. Ber. N 20.3. Gef. N 20.2, 20.0.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetylaceton.

Zu einer Mischung von 5 g Acetylaceton mit 100 ccm Wasser fügt man 2 ccm einer 10-procentigen Sodalösung und giebt auf einmal, unter gutem Durchrühren, die filtrirte Lösung von 38.2 g einer 25-procentigen Nitrosaminrothpaste (*p*-Nitroisodiazobenzolnatrium) in 300 ccm Wasser hinzu. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines flockigen, gelben Niederschlages. Nach zwölfstündigem Stehen ist die Reaction beendet. Das abfiltrirte und gewaschene [*p*-Nitranilin-azo]-acetylaceton krystallisirt aus Eisessig in glänzenden, bräunlich gelben Nadeln vom Schmp. 221—222°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, löslich in Aceton und Eisessig, leicht löslich in Chloroform.

Zu demselben Endresultat gelangt man, wenn man in schwach salzsaurer Lösung arbeitet; ja selbst dann ging die Combination glatt, wenn auch etwas langsamer, vor sich, als man auf 5 g Acetylaceton 40 ccm einer 38-procentigen Salzsäure, verdünnt mit 100 ccm Wasser, anwandte. Es ist gleichgültig, ob man die Salzsäure zum 1.3-Diketon, zur Nitrosaminrothlösung oder zu beiden zu gleicher Zeit hinzufügt. Die Reaction ist immer nach Verlauf von 24 Stunden beendet.

0.1220 g Sbst.: 0.2355 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

$C_{11}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 53.0, H 4.4.
Gef. » 52.5, » 4.6.

[*o*-Nitranilin-azo]-acetylaceton.

5 g Acetylaceton werden in Wasser gelöst und eine *o*-Nitrodiazobenzolchloridlösung, hergestellt aus 7 g *o*-Nitranilin, 16 g 38-procentiger Salzsäure₂₀ und 4 g Natriumnitrit, unter beständigem Rühren langsam hinzugegeben. Das Condensationsproduct beginnt nach einiger Zeit, sich in gelben krystallinischen Flocken auszuscheiden. Nach 24-stündigem Stehenlassen ist die Reaction beendet. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt den Filtrückstand aus Eisessig um. Die neue Azoverbindung krystallisirt in gelbrothen Nadeln, die bei 180° schmelzen. Sie ist ziemlich schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol, leichter löslich in Aceton und Eisessig.

0.1600 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

$C_{11}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 53.0, H 4.4.
Gef. » 52.5, » 4.35.

[*m*-Nitranilin-azo]-acetylaceton.

Die Kuppelung der Componenten wird in salzsaurer Lösung und unter denselben Bedingungen wie beim vorhergehenden Präparat ausgeführt. Das Rohproduct krystallisirt man zur Reinigung aus Eisessig um.

Man erhält die Verbindung auf diese Weise in orange gelben Blättchen vom Schmp. 140°. Sie zeigen im allgemeinen die Eigenschaften der stellungsisomeren Substanzen.

0.1423 g Sbst.: 0.2743 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₄N₃. Ber. C 53.0, H 4.4.

Gef. » 52.5, » 4.4.

Aus den drei genannten [Nitranilin-azo]-acetylacetonen wurden nach bekannten Methoden die entsprechenden Pyrazole und Isoxazole gewonnen.

354. Erwin Rupp und Albert Schied: Ueber die Jodometrie des Rhodanwasserstoffs.

(Eingegangen am 9. Juni 1902.)

Die gravimetrische Ermittlung von Rhodanwasserstoff basirt auf der Bestimmung der Schwefelsäuremenge, welche bei energischer Oxydation, z. B. mittels Salpetersäure nach Borchers¹⁾, aus dem Rhodanmolekül hervorgeht. $\text{HCNS} + 3 \text{O} = \text{HCN} + \text{SO}_3$. Wir suchten uns nun der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung als Oxydationsmittel zu bedienen, um dadurch zu einer titrimetrischen Rhodanbestimmung zu gelangen, welche in halogenwasserstoffhaltigem Untersuchungsmaterial die argentometrische Methode von Volhard zu ergänzen im Stande ist.

Es ergab sich, dass in neutralen Rhodanidlösungen bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur keine oder nur ganz unbedeutende Jodmengen aufgenommen werden. Bicarbonatalkalisch gemachte Rhodanidlösungen hingegen entfärbten grosse Mengen von Jodlösung momentan, erst gegen das Reactionsende hin verlangsamt sich die Aufnahme der Halogenverbindung dermaassen, dass Zeitintervalle von etwa 10 Minuten erforderlich sind, um die letzterforderlichen $\frac{1}{10}$ -ccm Jodlösung zu entfärben.

Es wurde darum von der directen Titration Abstand genommen und eine Versuchsreihe von Resttitrationen angesetzt, bei denen eine bekannte Menge Rhodanidlösung mit ca. 1 g reinem Mononatriumcarbonat nebst einem gemessenen Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ -Jodlösung

¹⁾ Repert. d. anal. Chem. 1881, 130.