

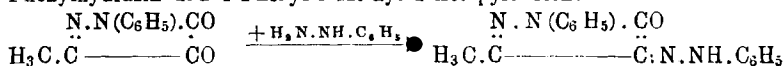
458. A. Eibner: Zur Constitution der gemischten  
Azoverbindungen.

I. Ueber das Phenylmethylpyrazolonazobenzol von L. Knorr.  
[Vorläufige Mittheilung a. d. organisch-chemischen Laboratorium der Techn.  
Hochschule München.]

(Eingegangen am 6. Juli 1903.)

Die Frage der Constitution der sogen. gemischten Azoverbindungen d. h. der Reactionsproducte des Diazobenzols mit gewissen aliphatischen, labile Wasserstoffe tragenden Verbindungen ist bekanntlich eine viel umstrittene. Anfangs als wahre Azoverbindungen  $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > C : N : N . C_6H_5$  betrachtet, wurden sie späterhin grösstentheils als Hydrazone  $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C : N . NH . C_6H_5$  aufgefasst. Nachdem die Constitution des Diazobenzols unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen als gelöst zu betrachten ist, kann die Bildung derartiger Hydrazone nur durch Wasserstoffwanderung aus den ursprünglichen Azoderivaten erfolgen, und die Untersuchungen zur Lösung dieser Frage haben zu ermitteln, unter welchen Bedingungen diese stattfinden kann. In neuerer und neuester Zeit erbrachten Claisen<sup>1)</sup> und Bülow<sup>2)</sup> eine Reihe von Beweisen für die Azonatur einer Anzahl dieser Verbindungen, doch wird in anderen Fällen auch Desmotropie angenommen.

Zur Beurtheilung der Frage, ob eine gemischte Azoverbindung sich in das isomere Hydrazone umlagern könne, wird es u. a. von Interesse sein, zu wissen, ob beide Wasserstoffe der Methylengruppe des aliphatischen Componenten im Momente der Combination mit Diazobenzol zur Verfügung stehen, oder nur eines. Anderwärts gemachte Beobachtungen veranlassten mich, diese Frage zunächst am Phenylmethylpyrazolon zu studiren, das L. Knorr<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Diazoniumchlorid auf die alkalische oder essigsäure Lösung des Phenylmethylpyrazolons als orangerothe, krystallinische, bei 155° schmelzende Verbindung erhielt und zunächst als 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon-4-Azobenzol bezeichnete. Hr. Prof. Knorr wünscht die Aufnahme nachfolgender Daten: Das gleiche Product konnte Knorr auch aus Rubazonsäure und aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitrosopyrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazin, sowie aus dem Osazon der Acetylglyoxylsäure durch innere Anhydridbildung gewinnen. Gestützt auf diese Bildungsweisen, sowie auf die Erfahrungen von V. Meyer, sowie Japp und Klingemann fasste Knorr sodann die als Azoverbindung angesprochene Substanz als Hydrazone auf. Mit dieser Anschauung steht im Einklange die Bildung dieser Verbindung aus Phenylhydrazin und 1-Phenyl-3-Methyl-4-Ketopyrazolon:



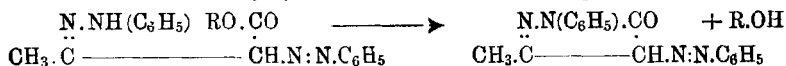
<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1697 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2880 [1899]; 33, 3362 [1900]; 35, 915, 2187 [1902].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 238, 183 [1886].

die inzwischen von Knorr und Pschorr beobachtet wurde (Pschorr, Inaug.-Dissert., Jena 1893).

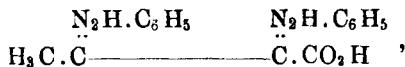
Im Gegensatze hierzu vertritt Bülow (l. c.) neuerdings die Azofornel des Pyrazolonderivates, und zwar hauptsächlich wegen dessen Löslichkeit in Alkalien (vergl. Claisen l. c.) und ferner infolge einer partiellen Synthese desselben aus dem Phenylhydrazon des Anilinazoacetessigesters:



Ich möchte diesen Beweisgründen einige eigene Beobachtungen anfügen:

Was zunächst die Farbe der Knorr'schen Verbindung anlangt, so kann diese in Betreff der Constitutionsfrage nicht in dem Sinne in Betracht kommen, als ob etwa ihre Tiefe auf eine Azoverbindung hinweisen würde. (Vergl. farblose gemischte und rein aliphatische Azoverbindungen von Curtius und Thiele.) Nach Labhardt und Zembrzuski<sup>1)</sup> sind nämlich schon die Phenylhydrazone der Nitrobenzaldehyde tief roth gefärbt. Betrachtet man daher die Knorr'sche Verbindung als Hydrazon, so muss es geradezu auffällig erscheinen, dass sie nicht tiefer gefärbt ist, nachdem das Pyrazolon sich als ein eminent chromogener Complex erwiesen hat. (Vergl. Rubazonsäure und Pyrazolblau von L. Knorr, sowie Pyrazolroth<sup>2)</sup>.) Andererseits giebt auch die Beständigkeit der Verbindungen in besonderen Fällen keinen festen Anhaltspunkt für die Constitutionsbestimmung, da wie Nölting und Hanzlik fanden, manche Hydrazone sich sogar sulfuriren lassen und sodann Affinität zur Faser zeigen<sup>3)</sup>. Endlich machte mich Hr. Dr. Fr. Sachs freundlichst darauf aufmerksam, dass die Hydrazone des von ihm entdeckten 2.4-Dinitrobenzaldehyds bezüglich Farbe, sowie Beständigkeit und Sulfurirbarkeit sich den genannten Verbindungen enge anschliessen<sup>3)</sup>.

Es wurde, wie erwähnt, zu Gunsten der Azoforneln der Verbindungen der Acetessigsäurereihe mit Diazobenzol wiederholt ihre Löslichkeit in Alkalien herangezogen, die beim Pyrazolonderivate schon von Knorr<sup>4)</sup> beobachtet ist und zu deren Erklärung dieser Autor den Uebergang des Hydrazons in das Natriumsalz der Diphenylhydrazinacetylglyoxylsäure:



annahm.

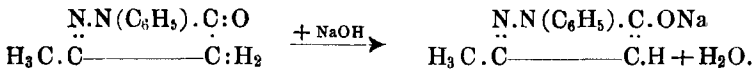
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3060 [1899].

<sup>2)</sup> Pyrazolon giebt, wie ich 1901 fand, mit Phtalsäureanhydrid eine rothe krystallinische Anhydroverbindung. Ann. d. Chem. 315, 309 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1224, 2704 [1902]. <sup>4)</sup> ibid. 21, 1203 [1888].

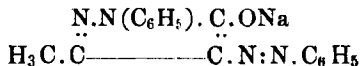
Hierzu wäre zu bemerken, dass die Eigenschaften des trocknen Natriumsalzes, wie nachfolgend gezeigt wird, nicht darauf hindeuten, dass es ein carbonsaures Salz ist, und es wird hier die Vergleichung der beiderseitigen Leitfähigkeiten Entscheidung bringen.

Ich stellte mir zunächst die Frage, ob das Combinationsproduct aus Pyrazolon und Diazobenzol auch aus alkalischen Lösungen des Ersteren entstehen könne. War dies der Fall, so konnte die erhaltene alkalischsalzartige Verbindung zunächst nur dem Azotypus angehören, da dann nur ein Wasserstoffatom zur Combination mit Diazobenzol verfügbar ist. Das freie Phenylmethylpyrazolon ist in Wasser unlöslich, in verdünntem Alkohol in der Wärme löslich. Nach Knorr<sup>1)</sup> ist es in solcher Lösung ein Elektrolyt, doch dürfte die Leitfähigkeit nicht sehr gross sein, da sie nur auf theilweisem Uebergang des Pyrazolons in den Phenoltypus beruhen kann. Vollständig ist dieser nach dem Lösen in Aetzalkalien erfolgt. Nachdem die V. Meyer'schen Ansichten über die Constitution derartiger Salze verlassen sind, darf der Vorgang der Lösung des Pyrazolons in Alkalien im Sinne der Hantzsch'schen Anschauungen als Uebergang einer Pseudosäure in das Salz der wahren Säure betrachtet werden:



Kohlensäure, in die alkoholische Lösung geleitet, stellt den Pseudosäuretypus wieder her, d. h. das freie Pyrazolon fällt allmählich und vollständig wieder aus<sup>2)</sup>.

Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Diazoniumchlorid in eine sehr verdünnte Lösung von 1 Mol.-Gew. Pyrazolon in 2 Mol.-Gew. Natronhydrat entsteht zunächst nur eine tiefgoldgelbe Färbung, d. h. das Diazobenzol combinirt sich mit dem Alkalisalze des Pyrazolons. Da aber in diesem nur ein labiles Wasserstoffatom vorhanden ist, so kann das in der gelben Lösung vorhandene Salz nur eine Azoverbindung:



sein.

Dass bei weiterem Zusatze von Diazoniumsalz znerst ein Niederschlag entsteht, der sich beim Schütteln anfangs wieder löst, zuletzt aber bestehen bleibt, erklärt sich aus der Labilität dieses Alkalisalzes.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 709 [1895].

<sup>2)</sup> Vergl. auch: Theorie der fliessenden Doppelbindungen zur Erklärung der dreifachen Tautomerie des Pyrazolons; L. Knorr: Ann. d. Chem. 279, 188 [1898] und auch die Löslichkeit des Benzalaminophenylmethylpyrazolons.

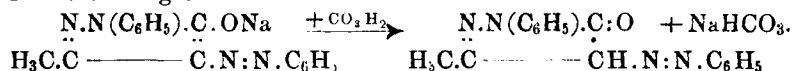
Es fällt aus stark alkalischen Lösungen als goldgelbes Krystallpulver aus und geht beim Schütteln mit viel Wasser und sogar mit Alkohol, sowie beim Liegen an der Luft in das freie Pyrazolonderivat über. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des nach obigen Angaben erhaltenen goldgelben Salzes fällt ein orangerother, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol bei 158° schmilzt.

0.2587 g Sbst.: 0.6528 g CO<sub>2</sub>, 0.1240 g H<sub>2</sub>O. — 0.1446 g Sbst.: 26 ccm N (28°, 722 mm). — 0.1130 g Sbst.: 20.6 ccm N (20.5°, 727 mm).

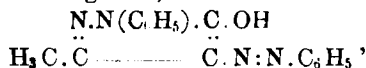
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 69.02, H 5.03, N 20.1.

Gef. » 68.81, » 5.37, » 19.77, 19.90.

Diese Verbindung ist also identisch mit dem Phenylmethylpyrazolon von L. Knorr und dürfte infolge ihrer Bildung aus dem Natriumsalze des Pyrazolons, und da im allgemeinen hier event. in Frage kommende Umlagerungen durch Kohlensäure nicht hervorgebracht werden, dem Pseudosäuretypus des Pyrazolons entsprechen, d. h. eine Azoverbindung sein:



Die Bildung dieser Verbindung aus Ketopyrazolon und Phenylhydrazin liesse allerdings auch die Annahme zu, dass es dem Phenoltypus des Pyrazolons angehöre, also so constituirte wäre:



doch stimmt mit dieser Auffassung die Labilität des Alkalisalzes nicht überein, die sehr an das Verhalten, der analogen Verbindungen der Chiophthalone erinnert. Ferner steht damit die Thatsache im Widerspruch, dass das freie Phenylmethylpyrazolon bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid auch bei Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure unverändert bleibt, was auch nicht auf die Hydrazonformel hinweist. Endlich ist bekannt, dass das Phenylmethylpyrazolonazobenzol die Bülow'sche Reaction nicht giebt.

Für die Azonatur der Knorr'schen Verbindung dürfte noch Folgendes anzuführen sein. Das *p*-Brombenzolazopropylen von Freer<sup>1)</sup>, das aus Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon durch Oxydation an der Luft erhalten wird, liefert, ähnlich wie nach Werigo<sup>2)</sup>, das Azobenzol mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 736 [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 156, 169 [1870]. — Dieses Perbromid hat nach Werigo die Zusammensetzung C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>; mit Schwefligsäure etc. wird Azobenzol regenerirt, ein Verhalten, das der Annahme chinoider Bindungen in diesem durch Nietzki widerspricht. Das Azobenzol sollte unter dieser Voraussetzung active Doppelbindungen in den Kernen haben und demgemäss Brom in schwer abspaltbarer Form aufnehmen können.

Brom ein Perbromid, aus dem es leicht regenerirt werden kann. Aehnlich verhält sich das Phenylmethylazopyrazolon. Während Benzalphenylhydrazon von Brom in Chloroformlösung fast momentan angegriffen wird<sup>1)</sup>, und dicke Wolken von Bromwasserstoff entwickelt, giebt Ersteres, in gleicher Weise behandelt, erst zu Ende der Bromzugabe ganz schwache Nebel ab. Die tiefbraune Flüssigkeit erstarrt beim Reiben zu tief orangerothern Nadeln. Dieses Perbromid giebt schon an der Luft, ferner an Ammoniak und schweflige Säure Brom ab. Beim Kochen mit Laugen wird nicht alles Brom entfernt. Es hinterbleibt ein hellorangefarbene Nadeln vom Schmp. 230° bildendes, bromhaltiges, in Alkalien unlösliches Derivat. Letzterer Umstand macht es wahrscheinlich, dass in ihm der Methinwasserstoff des Pyrazolonringes durch Brom ersetzt ist. Ich werde die Eigenschaften dieser Verbindung und ihren event. Uebergang in das Pyrazolonazoderivat studiren. Für die Azoformel spricht ferner, dass ich nach Bülow durch Zusammenbringen der alkoholischen Lösung von freiem Pyrazolon mit Diazoniumchlorid bei Anwesenheit von Salzsäure nur den Körper vom Schmp. 158° erhielt und zwar in sehr guter Ausbeute. Nachdem bei dieser Anordnung beide Methylwasserstoffe frei sind, konnte sich hier am leichtesten das Hydrazon bilden.

Ein weiterer Beweis für die Azoformel der Verbindung von Knorr wäre geführt, wenn es gelänge nachzuweisen, dass das Mononitrophenylmethylazopyrazolon von Knorr<sup>2)</sup> identisch ist mit dem Combinationproduct von Mononitropyrazolon mit Diazobenzol.

Ich bin mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt und bemerke noch, dass ich durch Behandlung der Lösung des Pyrazolonazoderivates in Eisessig mit concentrirter Salpetersäure bei gelinder Wärme eine Nitroverbindung erhielt, die bei ca. 112° schmilzt und verschieden vom Knorr'schen Nitroderivate<sup>3)</sup> ist.

Nachdem das Phenylmethylpyrazolonderivat des Diazobenzols als Azoverbindung angesprochen werden darf, können seine anderen, noch beobachteten Bildungen, wie jene aus Thioacetessigester<sup>4)</sup>, dann aus  $\alpha$ -Aminoacetessigester<sup>5)</sup> und Phenylhydrazin nur durch die Annahme der intermediären Oxydation des Phenylhydrazinrestes erklärt werden, und es dürfte zu erwägen sein, ob nicht bei der Bildung manch' anderer, bis jetzt als Hydrazon betrachteter, sogen. gemischter Azo-

<sup>1)</sup> Vergl. Einwirkung von Brom auf Benzylidenanilin: Hantzsch, diese Berichte 23, 2773 [1890].

<sup>2)</sup> L. Knorr, Ann. d. Chem. 238, 187 [1887].

<sup>3)</sup> Vergl. C. Bülow, diese Berichte 32, 204 [1899].

<sup>4)</sup> Buchka und Sprague, diese Berichte 22, 2541 [1889].

<sup>5)</sup> Gabriel und Posner, diese Berichte 27, 1143 [1894].

verbindung eine analoge Reaction statthat. Endlich kann nunmehr auch das Tartrazin, das von Anschütz<sup>1)</sup> zuerst als Pyrazolonderivat erkannt wurde, als Azoverbindung gelten.

Vorstehende Mittheilung erfolgt mit gütiger Genehmigung der HH. Professoren L. Knorr und C. Bülow.

Anhangsweise erwähne ich, dass ich vor einiger Zeit aus Cyclopentadien und Diazoniumsalz bei Gegenwart von Acetat eine sehr schön krystallisirte und leicht isolirbare, braune Verbindung erhielt, deren Untersuchung mir von Hrn. Prof. Thiele gütigst überlassen wurde. Ich hoffe, in einiger Zeit hierüber zu berichten.

#### 459. Arthur W. Crossley und Henry R. Le Sueur: Ueber Kohlenwasserstoffe der Cyclohexadienreihe.

(Eingegangen am 22. Juli 1903).

Vor kurzem erschien unter obigen Titel eine Abhandlung von Harries und Antoni<sup>2)</sup>, in welcher die Reinheit des von uns beschriebenen<sup>3)</sup> 1.1-Dimethylcyclohexadiens-(2.4) (1.1-Dimethyl-*A*<sup>2:4</sup> dihydrobenzens) in Frage gestellt wird.

Da wir im Begriff sind, diese und ähnlich zubereitete Kohlenwasserstoffe zu untersuchen, wollen wir uns vorläufig nur auf einige Er widerungen gegen die Behauptungen von Harries und Antoni beschränken.

Die genannten Autoren bemerken dass »die physikalischen Constanten des 1.1-Dimethylcyclohexadiens (2.4) in der Mitte liegen zwischen denen der Dihydro- und Tetrahydro-Reihe.« Thatsächlich schliessen sich die Zahlen eher der Tetrahydroreihe an; und wenn man nun hieraus überhaupt einen bestimmten Schluss ziehen kann, so wäre es der, dass in unserem Kohlenwasserstoff fast reines Tetrahydroderivat vorliegt. Dass dies durchaus nicht der Fall sein kann, lässt sich durch folgende Thatsachen beweisen.

Wir haben nämlich durch weitere Reduction von 1.1-Dimethylcyclohexadien-(2.4) eine Tetrahydroverbindung gewonnen, welche in gleicher Weise wie Dimethylcyclohexadien zwei Atome Brom absorbt, und sofort Chamäleonlösung in der Kälte entfärbt. Das so erhaltene

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 294, 219 [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 328, 88 [1903]. <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 821 [1902].