

fort. Nach 2-stündigem Erwärmen im Wasserbade war die Chlorwasserstoff-Entwicklung zu Ende; das Phosphoroxychlorid wurde, wie oben bei der *o*-Verbindung, entfernt und die Reinheit des öligen Benzol-Rückstandes durch Titration einer Probe geprüft.

0.216 g Sbst.: 9.25 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₈O₄NCl. Ber. Cl 15.48. Gef. Cl 15.18.

Das α -*p*-Nitrophenoxypropionylchlorid wurde in Benzol mit der theoretischen Menge Natrium-*p*-nitrophenolat in Reaction gebracht. Bei 0.9 g Chlorid und 1.3 g Phenolat waren nach 15 Minuten Kochen 83 pCt., nach 2-stündigem Kochen 100 pCt. Chlor-natrium gebildet. Der gesuchte Ester wurde aus 6.38 g Chlorid nach 2-stündigem Kochen erhalten und aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Mikroskopische, rhomboëdrische Formen. Schmp. 137°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, besonders in der Hitze.

0.1301 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.2220 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₅H₁₂O₇N₂. Ber. C 54.18, H 3.68, N 8.45.

Gef. » 54.20, » 3.61, » 8.52.

617. Carl Bülow und Fritz Busse:

b(b)'-Disazocombinationen des *p*-Phenylendiamins mit »heterocyclischen Componenten«.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. November 1906.)

Vor kurzem¹⁾ haben Bülow und Busse Disazoverbindungen des *p*-Phenylendiamins der Untersuchung unterzogen, in denen als Zwischencomponent an irgend einer Stelle der complicirten Reactionsreihenfolge das Benzoylacetone zur Anwendung gebracht worden war, um zum Endproduct, dem 3-Methyl-5-phenyl-isoxalon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon zu gelangen, dessen Constitution mit Sicherheit erwiesen werden konnte.

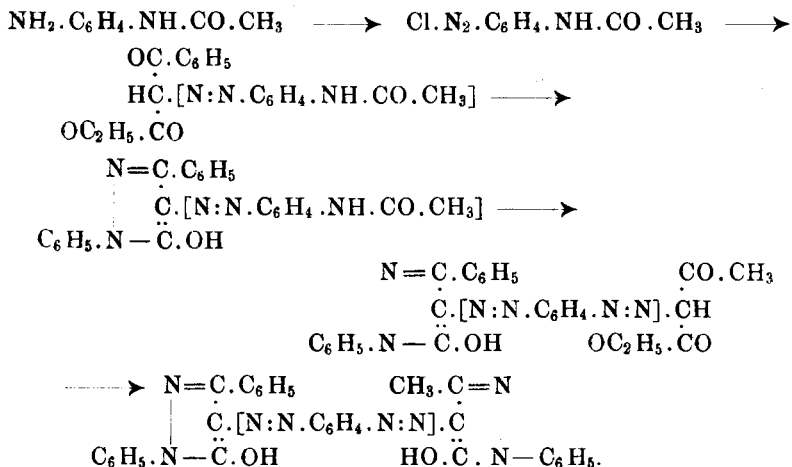
Wir berichten heute über Disazokörper, welche sich gleichfalls vom *p*-Phenylendiamin ableiten. Die durch die Azogruppen an den mittelständigen Phenylkern geketteten »Componenten«²⁾ sind Derivate des heterocyclischen Pyrazolons, und wir müssen, weil beide ungleichartig sind, das Endproduct der Condensationen, unser 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-

¹⁾ Bülow und Busse, diese Berichte 39, 2459 [1906].

²⁾ Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, II. Theil, 5 [1898]

3-methyl-5-pyrazolon einreihen in die I. Gattung der *b* (*b*) *b'*-Disazofarbstoffe I. Ordnung¹⁾.

An irgend einer Stelle der aufeinander folgenden Reactionen treffen wir bei dem Aufbau dieser Verbindung den Benzoylessigester. Ihre Darstellung wird charakterisirt durch die Formelbilder:



Zu der letzt gekennzeichneten Verbindung gelangten wir aber auch auf dem rückläufigen Wege: Acet-*p*-phenylendiamin \rightarrow [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-acetessigester \rightarrow [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow Benzoylessigester-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon \rightarrow 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Die alkalische Lösung des Disazokörpers zeigt ebenso wie die concentrirt-schwefelsaure ein Roth mit gelblichem Stich. Vergleichen wir damit die typischen Combinationen des *p*-Phenylendiamins, so kommen wir zu folgenden Resultaten:

1. 1 Mol. *p*-Phenylendiamin + 2 Mol. Resorcin: orange,
2. 1 Mol. *p*-Phenylendiamin + 2 Mol. Salicylsäure: gelb,
3. 1 Mol. *p*-Phenylendiamin + 1 Mol. Resorcin + 1 Mol. Salicylsäure: orange,

¹⁾ Bülow, Technologie I. Theil: Natürliche Systematik der Azofarbstoffe, 82, Leipzig 1897.

4. 1 Mol. *p*-Phenylendiamin + 2 Mol. Naphtolsulfosäure: blau,
5. 1 Mol. *p*-Phenylendiamin + 2 Mol. Naphtylaminsulfosäure: roth,
6. 1 Mol. *p*-Phenylendiamin + 1 Mol. Naphtolsulfosäure + 1 Mol. Naphtylaminsulfosäure: violett;

d. h.: hängen heterocyclische Componenten an der [4-N:N.C₆H₄.N:N-4]-Gruppe, so nähern sie sich in ihrem Farbstoffcharakter am meisten der Gruppe 3 und 5; sie stehen in dieser Beziehung etwa zwischen beiden.

Experimenteller Theil.

[Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylessigester.

15 g feinst verriebenes Acet-*p*-phenylendiamin wurden nach den Angaben des Patentes 42814 diazotirt und das Ende der Operation durch Jodkaliumstärkepapier controllirt. Die schwach gelblich gefärbte Lösung lässt man einlaufen in eine Solution von 18 g Benzoylessigester in 75 ccm absolutem Alkohol, deren Temperatur man auf + 5° erhält. Alsdann gossen wir die concentrirt-wässrige Lösung der berechneten Menge Natriumacetates hinzu und hoben die eventuell entstehende Trübung der Flüssigkeit durch Alkoholzusatz auf. Lässt man die Reactionsflüssigkeit nunmehr 16 Stunden lang im Eisschrank stehen, so ist sie zu einer hellgelben, schwammigen Masse erstarrt.

Das abgesaugte und aus Alkohol umkrystallisirte Combinationsproduct bildet bei 95.5° schmelzende, gelbe Nadelchen, die leicht löslich sind in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Aether und Ligroin und kaum in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit rein gelber Farbe auf, desgleichen verdünnte Natronlauge. Leitet man Kohlensäure in die alkalische Lösung, so wird der Körper unverändert wieder ausgefällt, weshalb wir annehmen, dass der einwerthige Benzoylessigesterrest in die Enolform $\text{C} \begin{matrix} \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{OC}_7\text{H}_5 \end{matrix}$ übergegangen war. Solche fettaromatischen Azocombinationen sind mit den β -Naphtolfarbstoffen vergleichbar.

0.1512 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 737 mm).

C₁₉H₁₉O₄N₃. Ber. C 64.6, H 5.38, N 11.9.

Gef. » 64.4, » 5.50, » 12.0.

[Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylessigsäureamid.

2 g des [Acet *p*-phenylendiamin-azo]-benzoylessigesters lösten wir in 35 ccm Alkohol und fügten bei 30° 50 ccm concentrirte

Ammoniaklösung hinzu. Die gelbe Farbe vertieft sich. Nach 16-stündigem Stehenlassen haben sich hellgelbe Nadelchen abgeschieden, die in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether und Ligroin schwer und in Wasser so gut wie nicht löslich sind. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmelzen sie bei 252°. Concentrirte Schwefelsäure, desgleichen Natronlauge nehmen sie unter Gelbfärbung auf; Kohlensäure fällt aus der alkalischen Flüssigkeit das [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylessigsäureamid unverändert wieder aus. Auch hier ist die Alkalilöslichkeit auf Conto des labilen Wasserstoffatoms des einwerthigen Benzoylessigsäureamid-Restes zu schreiben.

0.1212 g Subst.: 0.2788 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.2078 g Subst.: 31.4 ccm N (18°, 733 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₄. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.

Gef. » 62.74, » 5.60, » 17.13.

[Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon.

10 g [Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-benzoylessigester wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zur siedenden Flüssigkeit die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzugegeben. Kocht man die Mischung eine Stunde am Rückflusskühler, so geht ihre zuerst dunkelrothe Farbe allmählich in braunroth über. Lässt man dann erkalten und fügt nur soviel Wasser hinzu, dass eine dauernde Trübung nicht entsteht, so scheiden sich im Laufe einiger Tage rothe Nadelchen aus. Man krystallisirt sie aus verdünnter Essigsäure um. Die Verbindung, [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon, löst sich leicht in siedendem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester, während sie in Aether, Ligroin und reinem Wasser so gut wie unlöslich ist. Schwefelsäure nimmt die Combination mit orangegelber, Natronlauge mit gelbrother Farbe auf. Kohlensäurezusatz scheidet sie aus der alkalischen Lösung unverändert wieder ab.

Die Thatsache, dass vorliegendes Pyrazolonderivat in verdünnten Aetzkalkalien löslich ist, dürfte am besten dadurch zu erklären sein, dass das labile Wasserstoffatom des Kohlenstoffatoms 4 des Pyrazolonringes an das benachbarte Sauerstoffatom des Kohlenstoffes 5 wandert, wodurch der Ring phenolischen Charakter bekommt. Diese Annahme wird überzeugend, wenn man bedenkt, dass das entsprechende isomere Pyrazolonderivat, in welchem die 5-Hydroxylgruppe durch den Phenylrest ersetzt ist, ein solches Verhalten nicht zeigt; denn [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.5-diphenyl-3-methyl-pyrazol ist in Laugen vollkommen unlöslich und Kohlenstoff 4 ist mit dem benachbarten 5 durch doppelte Bindung verkettet.

0.1427 g Sbst.: 0.3629 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.0951 g Sbst.: 14.8 ccm N (19°, 736 mm).

C₂₃H₁₉O₂N₅. Ber. C 69.50, H 4.9, N 17.63.
Gef. » 69.36, » 5.0, » 17.58.

[*p*-Phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon.

5 g [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.5-diphenyl-5-pyrazolon wurden durch achtstündiges Kochen mit 80 ccm 10 procentiger Natronlauge, 100 ccm Wasser und 80 ccm Alkohol am Rückflusskühler verseift. Dabei geht alles Pyrazolon in Lösung. Ihre rothe Farbe wird bei fortschreitender Reaction klarer. Das Ende der Spaltung erkennt man daran, dass der aus einer Probe durch Zusatz verdünnter Essigsäure ausgefällte Niederschlag sich als Amidoazoverbindung in Salzsäure vollkommen löst. Diese Eigenschaft besitzt das Ausgangsmaterial nicht. Nun verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und fällt das Amin durch Einleiten von Kohlensäure aus. Man filtrirt, wäscht den Filterrückstand mit Wasser aus und krystallisirt ihn mehrmals aus Alkohol um: rothbraune Nadelchen, die bei 208—209° schmelzen. Das [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon löst sich recht gut auch noch in Chloroform und Eisessig, in concentrirter Schwefelsäure und in Laugen mit rother, in Salzsäure mit gelber Farbe, nicht in reinem Wasser.

0.1155 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 796 mm).

C₂₁H₁₇ON₅. Ber. N 19.75. Gef. N 19.70.

Um die Formel sicherzustellen, wurde 1 g des vorstehend beschriebenen [*p*-Phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolons mit 4 g Essigsäureanhydrid $\frac{3}{4}$ Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten der dunkelrothen Lösung krystallisirt eine rothe Verbindung in büschelförmig gruppirten Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol sich durch ihren Schmelzpunkt und durch ihre sonstigen Reactionen als das [Acet-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon erwies.

0.1013 g Sbst.: 15.4 ccm N (16°, 736 mm).

C₂₃H₁₉O₂N₅. Ber. N 17.63. Gef. N 17.44.

Um den Amidoazokörper in seine Diazoniumverbindung überzuführen, erwärmten wir 2 g der feinst verriebenen Substanz mit 150 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salzsäure einige Zeit unter Rühren auf 40°, wobei die dunkelrothe Farbe in orangeroth umschlägt. Dann wurde die Flüssigkeit auf 10° abgekühlt und nach bekannter Methode diazotirt, bis auch nach längerem Stehen die Reaction auf Jodstärkepapier nicht mehr verschwindet. Dabei ist die Farbe in tiefbraun umgeschlagen. Versetzt man eine eiskalt gehaltene, verdünnte Soda-lösung mit einer Probe der braunen Flüssigkeit, so entsteht eine

violette Färbung, die sich einige Minuten unverändert erhalten soll. Sie ist nach Bülow¹⁾ ein charakteristisches Merkmal für Substanzen

der allgemeinen Formel $1\text{-Cl}\cdot\overset{\text{N}}{\text{C}_6\text{H}_4}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{X}\cdot 4$, wo X einen unter geeigneten Bedingungen mit Diazoverbindungen zusammenlegbaren »Componenten« bedeutet.

Das Diazoniumsalz wurde nicht isolirt, sondern seine wie angegeben bereitete Lösung sofort verarbeitet auf:

1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester,

indem wir sie einlaufen liessen in eine wässrige Solution von 2 g Acetessigester + 300 ccm Alkohol, dem genügend Natriumacetat hinzugefügt worden war, um die hinzukommende Salzsäure abzustumpfen. Das Reaktionsgemisch liessen wir einen Tag lang rühren, saugten dann den entstandenen, hellrothen Niederschlag von der fast farblosen Mutterlauge ab, wuschen ihn gut mit Wasser aus und krystallisirten ihn mehrere Male aus viel siedendem Alkohol um: Nadelchen, die unter Zersetzung bei 195—196° schmelzen. Sie lösen sich nicht in Aether, Ligroin und Wasser, besser in Aceton, Alkohol und Essigester und gut in Benzol, Chloroform und Eisessig.

Concentrirte Schwefelsäure und verdünnte Aetzlaugen nehmen den 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester mit rother Farbe auf; er kann aus der alkalischen Lösung, seiner phenolischen Natur wegen, durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden.

0.1165 g Sbst.: 0.2785 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 16.3 ccm N (18°, 721 mm).

C₂₇H₂₁O₄N₆. Ber. C 65.3, H 4.8, N 16.90.

Gef. » 65.2, » 5.1, » 16.91.

1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

1.5 g 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-acetessigester wurden in Eisessig gelöst, und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Alsbald scheidet sich ein schimmernder, rothbrauner, krystallinischer Niederschlag aus. Man kocht im ganzen eine Stunde unter Rückfluss, lässt die Lösung alsdann

¹⁾ Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe, II. Theil, S. 397, Leipzig 1898.

erkalten, filtrirt das Kuppelungsproduct ab und wäscht es mit 80-proc. Essigsäure, dann mit Alkohol nach.

Die neue Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, nur in siedendem Nitrobenzol gut löslich. Aus dieser Solution kann man sie durch Zusatz geringer Mengen Eisessig wieder krystallinisch ausfällen. Löst man sie in sehr viel Benzol auf, so scheidet sich das 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in braunrothen, grünlich-metallisch schimmernden Blättchen aus, die über 270° unscharf und unter Zersetzung schmelzen.

Die Disazoverbindung wird von concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe aufgenommen, die durch einen Tropfen Kaliumbichromat in grün übergeht; verdünnte Natronlauge löst sie mit gleicher Farbe. Kohlensäure fällt sie wieder unverändert aus.

0.1411 g Sbst.: 0.3549 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.0691 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 733 mm).

C₃₁H₂₄O₂N₈. Ber. C 68.88, H 4.44, N 20.74.
Gef. » 68.60, » 4.60, » 20.90.

Umkehrung der Reactionsfolge.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-benzoylessigester.

Um diese Combination zu gewinnen, stellten wir nach der Vorschrift von Bülow¹⁾ aus 2 g der entsprechenden Aminoazoverbindung das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-phenylendiamindiazoniumchlorid] dar und liessen es unter Rühren einlaufen in eine alkoholische Lösung von 1.5 g Benzoyl-essigester, der soviel Natriumacetat zugesetzt wurde, dass alle freie Salzsäure gebunden und durch Essigsäure ersetzt worden war. Beim Zusammengeben der Flüssigkeiten muss unter allen Umständen soviel Alkohol vorhanden sein, dass der Benzoylessigester durch die Verdünnung nicht ölig abgeschieden wird. Nach 10-stündigem Rühren hatte sich die Disazocombination in rothen Nadelchen abgeschieden, während die Mutterlauge kaum gefärbt erschien. Der filtrirte, gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag löst sich nicht gerade leicht in Alkohol, Benzol, Essigester und Eisessig, leicht dagegen in Chloroform und Nitrobenzol, woraus man die neue Verbindung durch vorsichtigen Zusatz von Eisessig wieder ausfällen kann.

¹⁾ Bülow, diese Berichte 33, 187 [1900].

Krystallisirt man den 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-benzoylessigester aus viel siedendem Alkohol um, so schmilzt er bei 203°. Concentrirte Schwefelsäure und verdünnte Aetzlaugen nehmen ihn mit rother Farbe auf.

0.1451 g Sbst.: 0.3461 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1086 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 738 mm).

C₂₇H₂₄O₄N₆. Ber. C 65.30, H 4.80, N 16.9.

Gef. » 65.05, » 4.86, » 17.0, 16.82.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-1.3-diphenyl-5-pyrazolon.

4 g 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-[4-azo-*p*-phenylendiamin-azo-4]-benzoylessigester wurden in eisessigsaurer Lösung mit 1 g Phenylhydrazin zu kuppeln versucht. Wir gelangten auffallender Weise auf diese Art nicht zum Ziel, da das Ausgangsmaterial grösstentheils unverändert wieder zurückgewonnen wurde. Die Condensation gelang erst, als wir den Ester mit überschüssigem Phenylhydrazin ohne Verdünnungsmittel längere Zeit, zum Sieden erhitzen. Aus dieser Lösung hatten sich am nächsten Tage rothbraune Krystalle abgeschieden, die, abgenutscht, mit Alkohol gewaschen wurden. Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften des auf umgekehrtem Wege erhaltenen und weiter vorn beschriebenen Körpers.

0.1410 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 22.5 ccm N (17°, 735 mm).

C₃₁H₂₄O₂N₈. Ber. C 68.75, H 4.4, N 20.7.

Gef. » 68.66, » 4.5, » 21.0.

618. Carl Friedheim: Zur quantitativen Trennung des Berylliums und Aluminiums.

Eingegangen am 6. November 1906.)

Als »neu« schlägt B. Glassmann¹⁾ die folgende Trennungsmethode für Aluminium und Beryllium vor: »Die möglichst neutrale Lösung der Chloride oder Sulfate wird mit überschüssigem Natriumthiosulfat bis zum vollständigen Austreiben des Schwefeldioxyds gekocht, nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade »die mit Schwefel ver-

¹⁾ Diese Berichte 39, 3366 [1906].