

**400. Carl Bülow und Friedr. Schaub:
Über [Aryl-azo]-acetessigester-[acylhydrazone] und ihre Um-
wandlung in Abkömmlinge des 3-Methyl-4-[aryl-azo]-5-pyrazo-
lons mit einem am primären Stickstoffatom hängenden
Säurerest.**

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1908.)

In seiner Dissertation beschrieb im Jahre 1892 von Rothenburg¹⁾ neben den 1,4-Diacetylverbindungen des 3-Phenyl- und des 3,4-Dimethyl-5-pyrazolons, das 1-Acetyl-3-phenyl-, das 1-Acetyl-3,4,4-trimethyl- und das 1-Acetyl-3-phenyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon. Das waren die ersten Acylderivate des genannten fünfgliedrigen Ringes, in denen der Säurerest an seinem primären Stickstoffatom hängt. Sie wurden gewonnen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die entsprechenden Muttersubstanzen und zeichnen sich durch die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe aus.

1894 erwähnte Curtius²⁾, daß er in das 3-Methyl- bzw. 3-Phenyl-5-pyrazolon nur einen, nicht zwei Essigsäurereste einzuführen vermochte.

In engem, verwandtschaftlichem Verhältnis zu der erwähnten Reihe von Verbindungen steht das von Thiele und Stange³⁾ aus dem Acetessigester-[semicarbazone] dargestellte 3-Methyl-5-pyrazolon-1-carbonsäureamid. In ihm ist die CO.NH₂-gruppe so locker gebunden, daß es nur in der Kälte beständig ist. Etwas stabiler scheinen die dem Amid entsprechenden 3-Methyl- und 3-Phenyl-5-pyrazolon-1-carbonsäureester von Paul Gutmann⁴⁾ zu sein, welche man durch Kondensation des Hydrazinmonocarbonsäureesters mit Acet- und Benzoylessigester erhalten kann, oder aber auch, indem man Chlorkohlensäureester auf die Pyrazolone zur Einwirkung bringt.

1894 ließen Curtius und Struve⁵⁾ das von ersterem hergestellte Benzoylhydrazin⁶⁾ auf Acetessigester reagieren, doch gelang es

¹⁾ Rud. von Rothenburg, Über 3-Phenylpyrazolon. Inaug.-Diss. Kiel 1892 S. 23, 25, 29. 39.

²⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. **50**, 511, 516 [1894].

³⁾ Thiele und Stange, Ann. d. Chem. **283**, 8, 29—31 [1894].

⁴⁾ Paul Gutmann, Über Hydrazinocarbonsäureester, Inaug.-Diss. Heidelberg 1903.

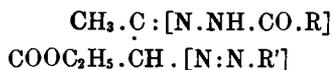
⁵⁾ Curtius und Struve, Journ. für prakt. Chem. **50**, 309 [1894].

⁶⁾ Curtius, diese Berichte **23**, 3028 [1890]; Journ. für prakt. Chem. **50**, 295.

ihnen, »auf keine Weise die Kondensationsprodukte von β -Ketonsäureestern mit primären Säurehydraziden in ein Pyrazolonderivat überzuführen«. Diese ganz allgemein gefaßte Angabe ist durch die neuen Untersuchungen von Bülow und Lobeck¹⁾ und Bülow und Schaub²⁾ hinfällig geworden, da sich beim Erhitzen der Acetessigester-[acylhydrazone] neben den entsprechenden Diacylhydrazonen ein Pyrazolonderivat: das 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron bildet.

Schon diese, eine herrschende Anschauung stürzende Korrektur dürfte genügen, um den Ausspruch der HHrn. Curtius, Darapsky und Müller³⁾ zu widerlegen, daß zu einem näheren Studium der Umwandlungen der Acetessigester-[acylhydrazone], »welche seinerzeit nur zur Charakterisierung der betreffenden Hydrazide dienten« — »um so weniger Anlaß war, als hierbei kaum etwas neues zu erwarten war.«.

Trotz dieser pessimistischen Worte haben wir unsere Untersuchungen erweitert, indem wir zunächst mit Hilfe des Benzoylhydrazins eine Reihe der von Bülow erfundenen 1.2-Azo-acylhydrazone des Acetessigesters der allgemeinen Formel:



herstellten, um zu versuchen, sie nach neuer Methode überzuführen in 1-Acyl-3-methyl-4-[aryl-azo]-5-pyrazolone, von denen, so viel wir wissen, bis jetzt nur ein einziger, auf anderem Wege gewonnener Repräsentant bekannt geworden ist. Damit sollte ein neuer Beweis geliefert werden, daß nicht nur Acetessigester-[acylhydrazone] selbst, sondern auch seine methylen-substituierten [Aryl-azo]-abkömmlinge sehr wohl in Pyrazolonderivate übergeführt werden können. Das ist uns gelungen. Wir gewannen aus Benzoylhydrazonen der obigen allgemeinen Formel Azopyrazolone, in welchen am primären N-Atom des heterocyclischen Ringes der $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ -Rest hängt. Zum vollständigen Beweise der Zusammensetzung unserer neuen Kondensationsprodukte spalteten wir ihn in jedem einzelnen Falle als Benzoesäure ab, die wir isolierten und charakterisierten. Es hinterbleiben dann die betreffenden 3-Methyl-4-[aryl-azo]-5-pyrazolone, Verbindungen, die wiederum zu synthetisieren sind, indem man auf [Aryl-azo]-acetessigester unter geeigneten Bedingungen Hydrazin einwirken läßt.

¹⁾ Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 708 [1907].

²⁾ Bülow und Schaub, diese Berichte **41**, 1945 [1908].

³⁾ Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 1477 [1907].

5 g [Anilin-azo]-acetessigester werden in 10 g, und 3 g Benzoylhydrazin in der gleichen Menge Eisessig aufgelöst; jede Solution für sich abgekühlt und dann beide gemischt. Die vereinigten Lösungen läßt man über Nacht stehen. Währenddessen ist die anfangs klare Flüssigkeit zu einem dichten Krystallbrei erstarrt, der von der Mutterlauge durch scharfes Abnutschen getrennt wird. Man trocknet ihn über Ätzkali im evakuierten Exsiccator und krystallisiert das Kondensationsprodukt dann mehreremal aus Alkohol um. Ausbeute: 86 % der Theorie.

[Anilin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] krystallisiert in kanariengelben Nadeln, die bei 156° schmelzen. Es löst sich in Weingeist, Methylalkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwierig in Ligroin, nicht in Wasser. Verdünnte Ätzlauge nimmt das Hydrazon in der Kälte auf; Kohlensäure fällt es unmittelbar darauf wieder unverändert aus. Erwärmt man aber die alkalische Lösung, so spaltet es sich, wie weiter unten angegeben ist.

0.2152 g Sbst.: 0.5105 g CO₂, 0.1122 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 0.4309 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.0767 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 734 mm). — 0.1023 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 729 mm).

C₁₉H₂₀O₃N₄. Ber. C 64.71, H 5.72, N 15.94.
Gef. » 64.69, 64.77, » 5.79, 5.61, » 16.36, 16.39.

3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon.

Erwärmt man 2 g [Anilin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] eine halbe Stunde mit 200 ccm einer 2-prozentigen Natronlauge auf dem Wasserbade, so löst es sich ziemlich schnell mit gelber Farbe auf, die jedoch bald in Orange übergeht. Leitet man dann nach dem Erkaltenlassen Kohlensäure in die filtrierte Flüssigkeit, so scheidet sich das Pyrazolon als in Wasser schwer löslicher Körper aus. Man nutschet ihn ab, wäscht ihn und krystallisiert ihn aus siedendem Alkohol um. Dann erhält man orangerote Krystallblättchen, die bei 199.5—200° schmelzen¹⁾. Ausbeute 1.1 g = 88 % der Theorie.

0.1067 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1179 g Sbst.: 0.2554 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.0663 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 720 mm). — 0.1289 g Sbst.: 31 ccm N (16°, 715 mm).

C₁₀H₁₀ON₄. Ber. C 59.34, H 4.98, N 27.77.
Gef. » 58.84, 59.08, » 4.96, 4.99, » 27.39, 29.84.

Die bei der Ringbildung abgespaltene Benzoesäure mußte sich im bicarbonathaltigem Filtrat vorfinden. Um sie in reiner Form zu isolieren,

¹⁾ v. Rothenburg, Journ. für prakt. Chem. **52**, 38. Schmp. 197°.

²⁾ Bülow, diese Berichte **40**, 3797 [1907]. Schmp. 200—201°.

wurde letzteres eingeengt, die konzentrierte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und nun der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die übertriebene Benzoesäure entzogen wir dem Destillat durch fünfmaliges Ausschütteln mit Äther, trockneten den Extrakt mittels wasserfreien Natriumsulfats und verjagten das Lösungsmittel bei niedriger Temperatur. Der Rückstand wurde sublimiert und die so gereinigte Substanz als Benzoesäure erkannt. Schmp. 121.5°.

In Bezug auf die Analyse des [Anilin-azo]-methylpyrazolons ist noch zu bemerken, daß hier, wie bei allen anderen entsprechenden Verbindungen, drei reduzierte Spiralen bei der Verbrennung vorgelegt werden müssen, da man sonst leicht unstimmmige Resultate erhält.

Die mit Pyrazolonbildung verbundene Spaltung des Acylhydrazons kann man auch, anstatt mit Alkalihydroxyd, durch Natriumacetatlösung bewerkstelligen, doch vollzieht sich der Prozeß in diesem Falle weit langsamer; denn als wir 1 Molekül des Azohydrazons mit 5 Moleküle einer 5-prozentigen Acetatlösung 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht hatten, waren nur erst 10% des angewandten Präparates in den Pyrazolonabkömmling umgewandelt worden. Letzteren kann man von unverändertem Hydrazon durch Auskochen mit Wasser trennen. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Konzentrieren das 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon ab, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Schmp. 200°.

[o-Toluidin-azo]-acetessigester.

Aus 10.5 g o-Toluidin wurde unter Anwendung von 25 g Eis, 30 ccm konzentrierter Salzsäure und der nötigen Menge 20-prozentiger Natriumnitritlösung eine Diazoniumlösung hergestellt. Andererseits löst man die der Salzsäure äquivalente Menge krystallisierten Natriumacetats in 200 ccm Alkohol auf, gibt 14 g Acetessigester hinzu und kühlt das Ganze auf 5° ab. In diese Lösung läßt man die Diazoniumsalzsolution ganz langsam einlaufen, vor allen Dingen dafür Sorge tragend, daß eine etwa auftretende milchige Trübung durch neuen Zusatz von Weingeist aufgehoben wird. Läßt man dann das Reaktionsgemisch einige Tage bei niedriger Temperatur stehen, so scheidet sich die neue Kombination in schönen, citronengelben Nadeln ab, die man zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie schmelzen bei 67°. Ausbeute 19 g = 80% der Theorie.

Hebt man die oben erwähnte »milchige Trübung« nicht sofort durch Alkoholzusatz auf, so fällt das Kupplungsprodukt in unreinerer Form als rotbraunes Öl aus, das nur schwierig in die krystallinische übergeht und dann noch durch Kochen mit Tierkohle gesäubert werden muß.

0.1250 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 15.7 ccm N (21.7°, 732 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 62.85, H 6.49, N 11.31.
Gef. » 62.61, » 6.66, » 11.46.

[*o*-Toluidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon].

2.5 g [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester wurden bei gewöhnlicher Temperatur in 5 g Eisessig gelöst und mit 1.4 g Benzoylhydrazin in gleicher Lösung vermischt. Dabei ist Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden, weil sonst die Reaktion weiter fortschreitet und unter Alkoholabspaltung das *N*-1-Acylpyrazolon entsteht.

Wie bei dem homologen Anilinderivat schied sich auch hier das Kombinationsprodukt in gelben, verfilzten Nadeln aus, die man absaugt und im Exsiccator durch Trocknen über Ätzkalk von Eisessig befreit. Ausbeute 3.3 g = 89% der Theorie.

Bedeutende Schwierigkeiten bereitet das Umkrystallisieren der Substanz, weil man dabei stets eine Mischung von zwei verschiedenen aussehenden Körpern erhält: einen gelben, das [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] und einen dunkler gefärbten, der als das 1-Benzoyl-3-methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-pyrazolon erkannt wurde. Krystallisiert man das Rohprodukt mehrere Male um, so verschwindet das erstere immer mehr, während gleichzeitig die Menge des letzteren zunimmt. Anwendung anderer Lösungsmittel lieferten dasselbe Resultat. Man kann deshalb das Hydrazon in schlechter Ausbeute nur durch fraktionierte Krystallisation gewinnen, indem man die primär ausfallende Kombination in heißem Alkohol löst, sofort abkühlt und die dabei zuerst ausfallenden, schwerer löslichen Nadeln, ohne Rücksicht auf ihre geringe Menge zu nehmen, schleunigst abnutzt und auf Ton streicht. Auf diese Weise erhält man mit Geduld und viel Material geringe Mengen eines reinen, pyrazolonfreien Hydrazons, das in seinen allgemeinen Eigenschaften dem Anilinderivat entspricht und unter Umwandlung zwischen 145° und 149° schmilzt.

0.1375 g Sbst.: 19 ccm N (21.2°, 732 mm).

$C_{20}H_{22}O_3N_4$. Ber. N 15.33. Gef. N 15.44.

1-Benzoyl-3-methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-pyrazolon.

3.3 g des durch Kombination von [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester mit Benzoylhydrazon gewonnenen Rohprodukts wurden in alkoholischer Lösung 2 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Läßt man nun erkalten, so ist das angewandte Hydrazon völlig unter Alkoholabspaltung in das orangefarbene Pyrazolon übergegangen. Ausbeute 2.2 g = 80% der Theorie. Krystallisiert man das Präparat aus viel Alkohol um, so kommt es in glänzenden Schüppchen heraus, die bei 209° schmelzen. Ein Teil der Verbindung löst sich in etwa

250 Teilen Alkohol. Daß die Benzoylgruppe unverändert am *N*-1 des Pyrazolonkerns hängt, beweisen die Analyse und die Aufspaltung mittels verdünnter Natronlauge.

0.1409 g Sbst.: 0.3475 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.0784 g Sbst.: 12.2 ccm N (19.6°, 730 mm). — 0.0996 g Sbst.: 15.4 ccm (19.6°, 734 mm).

C₁₈H₁₆O₂N₄. Ber. C 67.44, H 5.03, N 17.54.

Gef. » 67.26, » 5.48, » 17.44, 17.42.

3-Methyl-4-[*o*-Toluidin-azo]-pyrazolon.

Zur Abspaltung der Benzoylgruppe wurde 1 g 1-Benzoyl-3-methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-pyrazolon mit 125 ccm 2-prozentiger Natronlauge 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Leitet man nun in die filtrierte Lösung Kohlensäure ein, so fällt ein körnig-kristallinischer, rotbraun gefärbter Körper aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausbeute 0.61 g = 89% der Theorie. Das aus siedendem Alkohol umkrystallisierte 3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazolon krystallisiert in orangefarbenen Blättern, die bei 224–225° schmelzen.

0.0935 g Sbst.: 0.2091 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1242 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.0713 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 734 mm).

C₁₁H₁₂ON₄. Ber. C 61.04, H 5.59, N 25.97.

Gef. » 60.98, 60.71, » 5.68, 5.84, » 25.88.

Aus dem wäßrigen, bicarbonathaltigen Filtrat wurde die Benzoesäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Wasserdämpfen übergetrieben, ausgeäthert und der Verdampfungsrückstand durch Sublimation gereinigt. Ausbeute 90% der Theorie, Schmp. 121.5°.

[*p*-Toluidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon].

Man löst 2.5 g [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester und ebenso 1.4 g Benzoylhydrazon jedes für sich in Eisessig und mischt die Lösung unter Kühlung. Nach Verlauf von 12 Stdn. filtriert man das in verfilzten, gelben Nadeln ausgedehnte Kombinationsprodukt ab und krystallisiert es aus siedendem Alkohol um. Während das stellungsisomere [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] schon bei diesem Prozeß außerordentlich leicht in 1-Benzoyl-3-methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-pyrazolon übergeht, erwies sich das vorliegende *p*-Toluidinderivat als ganz beständig. Ausbeute 3.3 g = 89% der Theorie. Seine allgemeinen Eigenschaften entsprechen denen der homologen Anilinabkömmlinge. Schmelzpunkt des [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] 165°.

0.2340 g Sbst.: 0.5597 g CO₂, 0.1315 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 21.7 ccm N (20°, 734 mm).

C₂₀H₂₂O₃N₄. Ber. C 65.52, H 6.05, N 15.33.

Gef. » 65.23, » 6.24, » 15.17.

3-Methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-pyrazolon.

Erhitzt man das Hydrazon nach der beim 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon angegebenen Vorschrift mit Natronlauge, so erhält man den homologen *p*-Toluidinabkömmling in orangefarbenen Blättern, die bei 196° schmelzen. Ausbeute 84% der Theorie. Eigenschaften wie dort.

0.1243 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 25.8 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₁H₁₂ON₄. Ber. C 61.04, H 5.59, N 25.97.

Gef. » 61.03, » 5.82, » 25.90.

[*m*-Xylidin-azo]-acetessigester.

Dieser Ester wurde in gleicher Weise wie der vorstehend beschriebene [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester aus 6.1 g *m*-Xylidin und 8 g Acetessigester dargestellt. Erst nach längerem Stehenlassen scheidet sich die gelbe Kombination aus der verdünnt-alkoholischen Reaktionsflüssigkeit in derberen Nadeln aus.

Wir krystallisierten sie aus Weingeist um. Die Verbindung schmilzt bei 121° und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich. Von kalter Natronlauge wird sie mit gelber Farbe aufgenommen, leitet man in diese Lösung sofort Kohlensäure ein, so wird die Verbindung wieder unverändert abgeschieden. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist gelb, sie gibt die Bülow'sche Reaktion nicht. Ausbeute 9.6 g = 75% der Theorie.

0.1493 g Sbst.: 0.3485 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1321 g Sbst.: 12.8 ccm N (21.2°, 735 mm).

C₁₄H₁₈O₃N₂. Ber. C 64.07, H 6.92, N 10.71.

Gef. » 63.66, » 7.21, » 10.96.

[*m*-Xylidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon].

Die Komponenten: 2.62 g [*m*-Xylidin-azo]-acetessigester und 1.5 g Benzoylhydrazin wurden in der Kälte in essigsaurer Lösung zusammengelegt. Bereits nach 2 Stunden hatte sich die Kombination, das Azo-hydrazon, abgeschieden. Als wir versuchten, es aus siedendem Alkohol umzukrystallisieren, ergab sich, daß auch diese Verbindung in ganz ähnlicher Weise, wie bei dem entsprechenden *o*-Toluidinabkömmling, starke Neigung zur Pyrazolonbildung vorhanden ist. Sie wird vermieden, wenn man zum Umlösen Benzol anwendet, das schon bei gelindem Erwärmen relativ große Mengen des Hydrazons aufnimmt. Letzteres scheidet sich in krystallinischer Form aus der benzolischen Solution aus, wenn man sie mit der genügenden Menge von Ligroin mischt. Wiederholt man diese Operation noch einmal, so erhält man analysenreine Substanz, die unter Umsetzung zwischen 145—149° schmilzt. Sie ist in verdünntem Alkali und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; erwärmt man diese Lösungen, so treten Kondensations- und Spaltungsreaktionen ein. Ausbeute 3.3 g = 86% der Theorie.

0.1350 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.153 g Sbst.: 19.7 ccm N (16.4°, 742 mm).

C₂₁H₂₁O₃N₄. Ber. C 66.26, H 6.35, N 14.77.

Gef. » 66.36, » 6.44, » 14.82.

1-Benzoyl-3-methyl-4-[*m*-Xylidin-azo]-5-pyrazolon.

Erhitzt man die Lösung von 1 g [*m*-Xylidin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] in 100 ccm Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden, so scheidet sich nach dem Erkalten eine Mischung von gelben und roten Krystallen aus, ein Beweis, daß die Pyrazolonbildung weit langsamer verläuft als bei dem korrespondierenden *o*-Toluidinderivat. Erhitzt man sie nochmals 5 Stunden zum Kochen, so ist die Umsetzung vollendet und aus dem Hydrason — ohne daß sich die Acylgruppe abgespalten hat — das 1-Benzoyl-3-methyl-4-[*m*-Xylidin-azo]-5-pyrazolon entstanden. Man krystallisiert es aus Alkohol um: rotgelbe Nadeln, die bei 171—172° schmelzen, Ausbeute: 0.7 g = 80% der Theorie.

0.1189 g Sbst.: 0.2981 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 22.7 ccm N (15°, 740 mm).

C₁₉H₁₈O₂N₄. Ber. C 68.20, H 5.42, N 16.80.

Gef. » 68.37, » 5.74, » 16.92.

3-Methyl-4-[*m*-xyliden-azo]-5-pyrazolon entsteht aus dem Vorhergehenden, wenn man ihre ätzalkalische Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das Pyrazolon wird durch Kohlensäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 190—191° Ausbeute 0.62 g = 90% der Theorie.

Die bei der Reaktion abgespaltene Benzoesäure wurde nach dem beim 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon beschriebenen Verfahren isoliert und gereinigt.

0.1788 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0969 g H₂O.

C₁₂H₁₄ON₄. Ber. C 62.54, H 6.12.

Gef. » 62.53, » 6.02.

[α -Naphthylamin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon].

2 g [α -Naphthylamin-azo]-acetessigester wurden unter schwachem Erwärmen in 10 ccm Eisessig gelöst und nach dem Erkalten mit 1 g Benzoylhydrazin in gleicher Solution versetzt. Schon nach einer Stunde ist das Ganze mit einem festen Filz dunkelgelber Nadeln durchsetzt. Ausbeute der abgenutzten, gewaschenen und im evakuierten Exsiccator über Ätzkalk getrockneten Kombination: 2.4 g = 85% der Theorie.

Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes treten wegen Neigung zur *N*-1-Acyl-Pyrazolonbildung wiederum Schwierigkeiten auf. Man vermeidet sie, wenn man das Hydrason unter gelindem Erwärmen in reichlichen Mengen Benzol löst und das Filtrat sofort mit entsprechenden Quantitäten Ligroin vermischt. Die ausgeschiedene einheitliche Krystallisation saugt man nach fünfzehn Minuten ab und wiederholt mit ihr denselben Reinigungsprozeß noch einmal. Das [α -Naphthylamin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] bildet braungelbe, fadenförmige Krystalle, die bei 165—167° unter Zersetzung schmelzen.

0.1176 g Sbst.: 0.2978 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 15.4 ccm N (17.4°, 728 mm).

C₂₃H₂₂O₃N₄. Ber. C 68.60, H 5.51, N 13.96.
Gef. » 69.06, » 5.84, » 14.11.

1-Benzoyl-3-methyl-4-[α -naphthylamin-azo]-5-pyrazolon.

Als wir 1.2 g [α -Naphthylamin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] mit 100 ccm Alkohol zwei Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzen, ging die zunächst gelbe Färbung der Lösung nach und nach in rot über. Beim Erkalten schied sich schnell ein nunmehr in Alkohol recht schwer löslicher Körper aus, der sich nur aus großen Mengen Weingeist umkrystallisieren ließ. Man erhält das *N*-1-Acylpyrazolon auf diese Weise in langen, dünnen gelblichroten Nadeln, die bei 212° schmelzen.

Also auch in diesem Falle zeigt das Azohydrazon sehr große Neigung, in das viel beständigere 1-Benzoyl-3-methyl-4-[α -naphthylamin-azo]-5-pyrazolon überzugehen. Ausbeute: 0.95 g = 89% der Theorie.

0.1024 g Sbst.: 14.2 ccm N (15°, 735 mm).

C₂₁H₁₆O₂N₄. Ber. N 15.76. Gef. N 15.89.

3-Methyl-4-[α -Naphthylamin-azo]-5-pyrazolon.

Die Spaltung des 1-Benzoyl-3-methyl-4-[α -naphthylamin-azo]-5-pyrazolons mittels verdünnter Ätzlauge und entsprechender Weiterbehandlung ergab ein braunrot gefärbtes Rohprodukt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne braunrote Krystalle lieferte, die bei 247° schmolzen. Ausbeute: 82% der Theorie. Die abgespaltene Benzoesäure wurde nach bewährter Methode isoliert und gereinigt.

0.1283 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 21.0 ccm N (16.4°, 730 mm).

C₁₄H₁₂ON₄. Ber. C 66.60, H 4.79, N 22.26.
Gef. » 66.32, » 4.82, » 22.28.

[β -Naphthylamin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon].

Der Zusammentritt der beiden in Eisessig gelösten Komponenten ging bei gewöhnlicher Temperatur glatt von statten. 5 g [β -Naphthylamin-azo]-acetessigester lieferten 6.3 g Hydrazon = 89% der Theorie. Lösen des Rohmaterials in Benzol und Fällen mit Ligroin gab, zweimal wiederholt, ein analysenreines Präparat, das zwischen 160° und 164° unter Zersetzung schmilzt. Anwendung von Alkohol zum Umkrystallisieren ist auch in diesem Falle zu vermeiden, da seine Gegenwart Pyrazolonbildung begünstigt.

Im Gegensatz zum α -Derivat ist der β -Körper kanariengelb gefärbt.

0.1651 g Sbst.: 0.4135 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 12.9 ccm N (15.4°, 740 mm).

$C_{23}H_{21}O_3N_4$. Ber. C 68.60, H 5.51, N 13.96.
Gef. » 68.30, » 5.48, » 13.97.

1-Benzoyl-3-methyl-4-[β -naphthylamin-azo]-5-pyrazolon.

Kocht man 3 g [β -Naphthylamin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] vier Stunden lang am Rückflußkühler mit 100 mm 96-proz. Alkohol, so scheiden sich nach und nach derbere, orangefarbene Krystalle aus. Sie sind in Weingeist weit schwieriger löslich als das Hydrazon. Man krystallisiert das Rohprodukt aus 600 ccm Alkohol um. Ausbeute 2.3 g = 86% der Theorie. Schmp. 224°.

0.1295 g Sbst.: 0.3341 g CO_2 , 0.0544 g H_2O .

$C_{21}H_{16}O_2N_4$. Ber. C 70.73, H 4.53.

Gef. » 70.36, » 4.66.

3-Methyl-4-[β -naphthylamin-azo]-5-pyrazolon-Natrium.

Wir lösten 1.4 g des vorstehenden Benzoylpyrazolons vom Schmp. 224° in 200 ccm 2-proz. Natronlauge und erhitzen die gelbbraune Lösung zugleich in Stunden lang auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen scheiden sich gleichgefärbte Krystalle aus, die sich zwischen 270° und 280° unter Verkohlung zersetzen und beim Verbrennen auf dem Platinblech einen alkalisch reagierenden anorganischen Rückstand hinterlassen. Die Verbindung wurde als das Natriumsalz des 3-Methyl-4-[β -naphthylamin-azo]-5-pyrazolons erkannt. Es läßt sich aus verdünnter Lauge umkrystallisieren. Kocht man es dagegen mit genügenden Mengen Alkohol, so spaltet sich das Metallatom ab, und man erhält das freie bei 237—238° schmelzende Pyrazolon. Ausbeute an Natriumsalz: 55% der Theorie.

0.2307 g Sbst.: 0.0570 g Na_2SO_4 . — 0.2585 g Sbst.: 0.0641 g Na_2SO_4 .

$C_{14}H_{11}ON_4Na$. Ber. Na 8.40. Gef. Na 8.01, 8.04.

Übersättigt man das Filtrat der Natriumverbindung mit Kohlensäure, so scheiden sich 0.4 g einer rot gefärbten Verbindung ab, die man aus Alkohol umkrystallisieren kann. Schmp. 237—238°: 3-Methyl-4-[β -naphthylamin-azo]-5-pyrazolon.

0.0951 g Sbst.: 0.2310 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.0896 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{14}H_{12}ON_4$. Ber. C 66.60, H 4.79, N 22.26.

Gef. » 66.24, » 5.04, » 22.49.

Auch in diesem Falle wurde die aus dem 1-Benzoyl-3-methyl-4-[β -naphthylamin-azo]-5-pyrazolon abgespaltene Benzoesäure nach bewährten Methoden isoliert und charakterisiert.

[Anthranilsäure-azo]-acetessigester.

11 g Anthranilsäure wurden, wie bekannt, diazotiert unter Vermeidung eines Überschusses von salpetriger Säure. Läßt man dann die Diazoniumchloridlösung einlaufen in eine alkoholische Lösung von 15 g Acetessigester und 20 g Natriumacetat, indem man jeweils soviel

Weingeist zum Reaktionsgemisch hinzugefügt, daß keine milchige Trübung stattfindet, so scheiden sich im Laufe einiger Tage gelbe Krystalle der Anthranilsäurekombination aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhält man ein Produkt, das bei 154° zu erweichen beginnt und bei 162—163° vollends geschmolzen ist. Ausbeute 19.9 g = 90 % der Theorie.

0.1585 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.1782 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 743 mm).

C₁₃H₁₄O₅N₂. Ber. C 56.07, H 5.05, N 10.10.

Gef. » 56.09, » 5.05, » 10.09.

[Anthranilsäure-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon].

Mengt man die eisessigsäuren abgekühlten Lösungen von 2.76 g [Anthranilsäure-azo]-acetessigester und 1.36 g Benzoylhydrazin, so erstarrt die Mischung nach kurzer Zeit zu einem gelben Krystallbrei, den man abnutscht und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Dabei erwies sich das Azohydrazon als ziemlich beständig, im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des *o*-Toluidins, *m*-Xylidins, α - und β -Naphthylamins. Ausbeute 91 % der Theorie. Schmp. 244—245°.

3-Methyl-4-[anthranilsäure-azo]-5-pyrazolon.

Als wir 5 g [Anthranilsäure-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon] mit 500 ccm Alkohol 45 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzten, schieden sich 2.9 g des Pyrazolons aus. Die Benzoylgruppe hatte sich dabei zum Teil als Benzoesäure, zum Teil als ihr Äthylester abgespalten. Beide wurden durch Wasserdampfdestillation übergetrieben, der Ester durch Kochen mit Natronlauge verseift und die Benzoesäure wie bekannt isoliert.

Das rohe 3-Methyl-4-[anthranilsäure-azo]-5-pyrazolon erhielten wir durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in orangefarbenen Nadeln, die sich erst über 280° zersetzen. Es ist sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, nicht in Benzol und Ligroin, wohl aber in verdünnter Natronlauge und in konzentrierter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe.

0.1284 g Sbst.: 0.2532 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 29.0 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₁H₁₀O₃N₄. Ber. C 53.61, H 4.09, N 22.81.

Gef. » 53.78, » 4.34, » 22.96.