

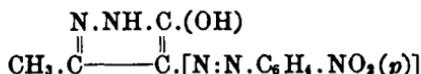
### 427. Carl Bülow und Karl Haas: Über die Aufspaltung von Azo-pyrazolonen mittels konzentrierter Salpetersäure.

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor kurzem hat Schmachtenberg<sup>1)</sup> das von R. v. Rothenburg<sup>2)</sup> auf anderem Wege gewonnene und als Hydrazon formulierte 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon dargestellt, indem er [Anilin-azo]-acetessigester in eisessigsaurer Lösung mit Hydrazin kondensierte.

Er untersuchte die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf diesen Körper (l. c., S. 52) und fand, daß sich zuerst ein Additionsprodukt,  $C_{10}H_{10}ON_4, 2HNO_3$ , bildet, aus dem sich dann — in sekundärer Reaktion — ein orangegelber Nitrokörper,  $C_{10}H_9ON_4, NO_3$ , vom Schmp.  $255^\circ$  bildet. Da sich genau dieselbe Verbindung gewinnen ließ durch Kombination des aus diazotiertem *p*-Nitranilin und Acetessigester erhaltenen [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters mit äquivalenten Mengen Diamids, so war sie eindeutig als »3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon«,



bestimmt: Die Nitrogruppe tritt also unter den obwaltenden Bedingungen *para*-ständig in den Benzolkern.

Und endlich fand Schmachtenberg noch eine dritte Verbindung, die unscharf bei  $250\text{--}255^\circ$  schmilzt, in siedendem Wasser unlöslich ist und sich daraus beim Erkalten in derben, weißen Krystallnadeln absetzt. Aus den gefundenen Analysenzahlen berechnete er die Bruttoformel  $C_7H_7O_3N_3$  und bezeichnete das Präparat als Nitrosäure; denn er stellte daraus ein »Diammoniumsalz«,  $C_7H_5O_3N_3.(NH_4)_2$  (Ber. N 35.63. Gef. N 35.14) und ein Silbersalz, l. c., S. 58, dar. Letzteres enthielt jedoch nur 41.63 % Silber, während die Formel  $C_7H_5O_3N_3 Ag_2$  47.4 % Ag verlangt.

Diese Unstimmigkeit veranlaßte uns aufs neue, die Einwirkung von Salpetersäure auf 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon zu studieren.

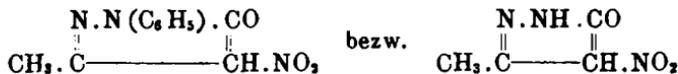
<sup>1)</sup> Hermann Schmachtenberg, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Diazobenzolperbromids und seines Kupplungsproduktes mit 3-Methyl-5-pyrazolon. Inaug.-Dissert., Tübingen 1908.

<sup>2)</sup> R. v. Rothenburg, diese Berichte **27**, 790 [1894]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 38 [1895].

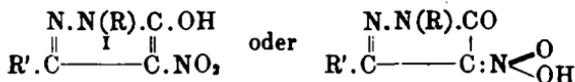
Wir änderten die früher beschriebenen Versuchsbedingungen insofern wesentlich ab, als wir die gekühlte eisessigsäure Lösung des Pyrazolons ganz vorsichtig mit entsprechenden Mengen rauchender Salpetersäure versetzten, wobei die Temperatur der Mischung 50° nicht übersteigen soll. Sowie Gasentwicklung zu beginnen droht, kühlt man das Ganze wieder auf mindestens 35° ab. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches Reaktionsprodukt in gelb gefärbten Krystallnadeln ab.

Die sorgfältig gereinigte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 267°. Sie erwies sich als identisch mit dem kürzlich von M. Betti<sup>1)</sup> dargestellten 3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon, das er nach Knorrs Methode<sup>2)</sup> aus der entsprechenden Isonitrosoverbindung durch Oxidation mittels Salpetersäure gewann, aber nicht weiter untersuchte.

»3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon« ist, wie wir gefunden haben, eine ausgesprochene Säure, deren wäßrige Lösung Kongorot bläut, blaues Lackmuspapier rötet und neutral reagierende Alkalisalze liefert. Wir stellten auch sein Ammonium- und sein Hydrazinsalz dar. Ersteres ist eine kaum gefärbte Substanz, letzteres hellgelb. Es schließt sich in dieser Beziehung dem Knorrschen 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon<sup>3)</sup> an. Die von ihm und Betti aufgestellten Formeln



bringen aber die sauren Eigenschaften nicht zum Ausdruck. Das geschieht, wenn wir die Moleküle ganz allgemein durch



kennzeichnen.

Der ersten Formel geben wir den Vorzug.

Auf die 3-Methyl-4-nitro-[pyrazol]-5-hydroxylsäure und seine Salze stimmen nun auch, trotz der völlig abweichenden Formulierung, die Schmachtenberg'schen Analysen.

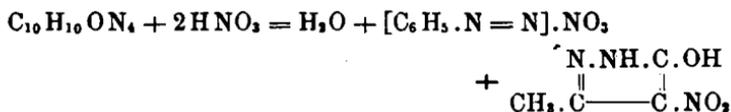
Neben dem vorstehend gekennzeichneten Körper isolierten wir aus der mit viel Äther versetzten Mutterlauge unserer eisessigsäuren Reaktionsflüssigkeit eine in großen, glänzenden Blättern krystallisierende Verbindung, welche sich zuerst durch eine spontan erfolgende, furchtbare

<sup>1)</sup> M. Betti, Gazz. chim. Ital. **34**, II, 185 [1904].

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

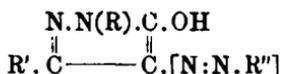
<sup>3)</sup> Ludwig Knorr, l. c., S. 188; diese Berichte **25**, 765 [1892].

Explosion größerer Substanzmengen als Diazoniumsalz zu erkennen gab. Die Zerlegung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxypyrazols verläuft nach der neuen Methode so glatt, daß 94% der theoretisch möglichen Mengen der Spaltstücke erhalten werden konnten. Sie läßt sich deshalb einwandfrei durch die Gleichung



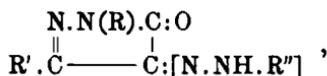
ausdrücken.

Vor 5 Jahren hat nun Otto Schmidt<sup>1)</sup> erwiesen, daß echte Azofarbstoffe bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure derart zerfallen, »daß im allgemeinen die zur Herstellung derselben benutzte Diazoverbindung als solche einerseits, und eine angekuppelte Komponente als Nitroderivat andererseits erhalten werden.« Da unsere Untersuchungen dasselbe allgemeine Endergebnis liefern, so ist durch sie, in umgekehrter Folgerung, aufs neue ein durchschlagender Beweis für die von Bülow<sup>2)</sup> schon längst experimentell verteidigte Anschauung geliefert worden, daß die aus Diazoverbindungen und heterocyclischen Phenolen (1.3-substituierten »5-Pyrazolonen«) hergestellten Kupplungsprodukte gleichfalls echte Ortho-Azofarbstoffe sind, denen die allgemeine Formel



zukommt.

Als solche werden sie auch von Eibner<sup>3)</sup> und Michaelis<sup>4)</sup> die weitere experimentelle Beiträge lieferten, von Fichter<sup>5)</sup> und anderen angesehen, während Knorr<sup>6)</sup> und seine Anhänger sie als Hydrazone,



<sup>1)</sup> Otto Schmidt (Bonn), diese Berichte **38**, 3201 [1905].

<sup>2)</sup> C. Bülow, diese Berichte **32**, 203 [1899].

<sup>3)</sup> Eibner, diese Berichte **36**, 2687 [1903]; **39**, 2022 [1906].

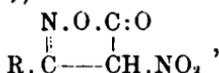
<sup>4)</sup> A. Michaelis, diese Berichte **36**, 3597 [1903]; Ann. d. Chem. **373**, 129—212 [1910].

<sup>5)</sup> Fichter, Enzenauer und Uellenberg, diese Berichte **33**, 495 [1900]; Fichter, Journ. f. prakt. Chem. [2] **74**, 297 [1906].

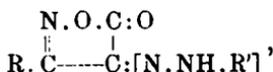
<sup>6)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 196—197 [1887]; diese Berichte **21**, 1203 [1888]; Gabriel, diese Berichte **27**, 1143 [1894]; Knorr und Reuter, diese Berichte **27**, 1176 [1894].

betrachten. Diese Formulierung, welche noch heute ihre Anhänger hat, wird nunmehr endgültig aus der Literatur verschwinden müssen.

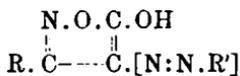
Auch die als Hydrazone angesprochenen Kuppelungen von Diazoverbindungen mit 3-substituierten Isoxazolonen<sup>1)</sup> erleiden, wie wir gefunden haben, bei der Behandlung ihrer eisessigsäuren Lösung mit Salpetersäure die gleiche Spaltung. Dabei wird allerdings — unter den obwaltenden Umständen — das zu erwartende 4-Nitro-isoxazon von Jovitschitsch<sup>2)</sup>,



durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure völlig zerstört, während sich das andererseits entstandene Diazoniumsalz auch in diesem Falle quantitativ bestimmen läßt. Daraus folgt, daß die Hydrason-Formulierung der »Isoxalon-Kombinationen«,

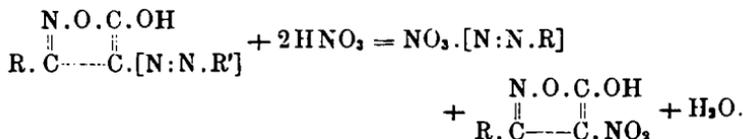


zu unrecht aufgestellt worden ist. Sie muß durch



ersetzt werden. Nur so kommt auch die saure Natur dieser Körperklasse zum sinngemäßen Ausdruck.

3-substituierte »Isoxalone« verhalten sich bei der Kuppelung mit Diazosalzlösungen wie aromatische, *para*-substituierte Phenole: es entstehen echte, beständige, *o*-Oxyazoverbindungen; denn in dem kombinationsfähigen, heterocyclischen Kern kann ausschließlich das der Hydroxylgruppe benachbarte Wasserstoffatom durch den Diazoest ersetzt werden. Die Aufspaltung ist also auszudrücken durch die Gleichung

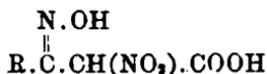


Die Jovitschitschsche Formel des 3-substituierten »4-Nitro-5-hydroxyisoxazols« ist also in die letztere umzuwandeln, im Einklang mit der Tatsache, daß es sich bereits in sehr verdünntem Alkali mit Leichtigkeit auflöst. Jovitschitsch glaubte, diesen Vorgang mit der

<sup>1)</sup> Claisen und Zedel, diese Berichte **24**, 142 [1891].

<sup>2)</sup> Milorad Jovitschitsch, diese Berichte **28**, 2093 [1895].

Annahme erklären zu müssen, daß die schwache Lauge (l. c., S. 2095) schon in der Kälte den Körper in Salze der offenen Säure



aufspalte, welche beim Ansäuern stets wieder in ihr inneres Anhydrid übergehen.«

### Experimenteller Teil.

(Teilweise mitbearbeitet von Schmachtenberg.)

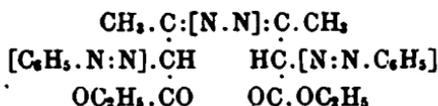
Mischt man die abgekühlten Lösungen von 6 g [Anilin-azo]-acetessigester in 20 ccm Eisessig und von 1.2 g 60-proz. Hydrazinhydrat in 10 ccm Eisessig, so färbt sich die Reaktionsflüssigkeit nach und nach orange. Im Verlauf von 3—4 Stunden hat sich ein Kondensationsprodukt in roten, glänzenden Nadeln abgeschieden, die dann sofort abgenutscht und mit kaltem 70-proz. Sprit nachgewaschen werden. Den Rückstand behandelt man — bei niedrigerer Temperatur — mit schwacher Natronlauge, in der die reine Substanz unlöslich ist, wäscht sie mit reichlichen Mengen Wasser und krystallisiert den im Exsiccator getrockneten Rückstand aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroin um. Das Präparat schmilzt bei 167°. Man kann es auch bei mittlerer Temperatur aus Benzol, Essigester und reinem Aceton umkrystallisieren. Kocht man es aber eine halbe Stunde lang mit Alkohol oder Eisessig, so spaltet es sich in bei 197° schmelzendes 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und in [Anilin-azo]-acetessigester vom Schmp. 78°. Da die völlige Trennung dieser beiden Körper durch Lösungsmittel nur unvollständig zu erreichen ist, wurde das Gemenge mit 5-proz. Kalilauge erwärmt und aus der roten Lösung das »Pyrazolon« durch Einleiten von Kalilauge ausgefällt. Die aus dem »Ester« primär gebildete »Anilin-azo-acetessigsäure« konnte als solche nicht gefaßt werden, da sie bei dieser Behandlung noch in weitere Spaltstücke zerfallen war.

Aus 3 g des »roten Körpers« vom Schmp. 167° ließen sich, nachdem seine Lösung in 15 ccm Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, durch Verdünnen mit Wasser 2.4 g reines 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon isolieren. Nicht unbeträchtliche Mengen dieser Verbindung scheiden sich auch noch aus der allerersten Mutterlauge im Laufe mehrerer Tage ab.

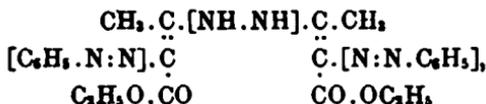
Kocht man »den roten Körper« in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so scheiden sich beim Erkalten konzentrierterer Lösungen die charakteristischen, schönen, bei 156° schmelzenden, derben Krystallnadeln des »1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyra-

zolon« ab. Erhitzt man ihn einige Minuten mit Benzhydrazid in 80-proz. Essigsäure, so fällt beim Erkalten gelbes, nadelig-krySTALLINISCHES [Anilin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon],  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot [\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] : \text{C} \cdot [\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , vom Schmp.  $146^\circ$  aus. Zum Vergleich wurde diese Substanz aus reinen Materialien hergestellt und beide weiter identifiziert durch Überführung in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon (Schmp.  $197^\circ$ ) beim Erhitzen mit Natronlauge.

Alle diese Reaktionen stehen im Einklang mit der Annahme, daß der »rote Körper« (Schmp.  $167^\circ$ ), als primäres Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf [Anilin-azo]-acetessigester, das »Azin« des letzteren,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_6$ , ist, dem nicht die Formel:



zuzuerteilen ist, wie wohl nach älteren Anschauungen anzunehmen wäre. Sie muß — in Hinsicht auf die rationelle Formel des Kombinationsprodukts aus »Diazobenzol« und Acetessigester als »Ortho-oxy-azoverbindung«,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C} \cdot [\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  — formuliert werden durch



wodurch auch die neutralen Eigenschaften des Körpers zum präzisen Ausdruck kommen und seine Spaltungen sich ohne Zwang erklären lassen: vor allen Dingen der so leicht erfolgende Übergang in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, unter Loslösung von »[Anilin-azo]-acetessigester«, der unter Berücksichtigung seiner Konstitution besser als 2-[Anilin-azo]-3-oxy-acrylsäureester zu benennen ist.

0.1211 g Sbst.: 0.2787 g  $\text{CO}_2$ , 0.0671 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1038 g Sbst.: 0.2372 g  $\text{CO}_2$ , 0.0584 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6$ . Ber. C 62.05, H 6.04.  
Gef. » 61.64, 62.83, » 6.20, 6.29.

Analyse des aus  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_6$  entstandenen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons:

0.1358 g Sbst.: 0.2955 g  $\text{CO}_2$ , 0.0616 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_4$ . Ber. C 59.4, H 4.99.  
Gef. » 59.56, » 5.09.

Mol.-Gew. des Azins  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ : 0.1394 g Sbst. gelöst in 9.2 g Phenol; Depression  $0.27^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 464. Gef. 418.

Will man die Bildung des »Azins« vermeiden und direkt unser Ausgangsmaterial, das 2-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, herstellen, so löst man 23 g [Anilin-azo]-acetessigester in 500 cm Alkohol, gibt 7 g 50-proz. Hydrazinhydrat hinzu und kocht die Flüssigkeit 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Man verdünnt sie dann mit 150 ccm siedendem Wasser und läßt das Ganze einen Tag stehen. Der abgenutzte Krystallbrei: glänzende, gelbrote Blättchen, wird mit Spirit gewaschen und einmal umkrystallisiert. Schmp.  $197^\circ$ . Ausbeute: 85 % der Theorie.

0.1080 g Sbst.: 0.2290 g  $CO_2$ , 0.0507 g  $H_2O$ . — 0.1485 g Sbst.: 36.8 ccm N ( $19^\circ$ , 732 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$ . Ber. C 59.40, H 4.99, N 27.7.

Gef. » 59.18, » 5.25, » 27.9.

3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazol-5-hydroxyl-natrium stellt man dar, wenn man 2 ccm 50-proz. Natronlauge hinzufügt zu einer Lösung von 1 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol in 50 ccm 80-proz. Alkohol. Das Salz scheidet sich in rotgelben, prismatischen Krystallen ab. Es wird abgesaugt und aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

0.1022 g des »Heterophenolats« ergaben 0.0308 g  $Na_2SO_4 = 0.0099$  g Na.  
 $C_{10}H_9ON_4 \cdot Na$ . Ber. Na 10.1. Gef. Na 9.88.

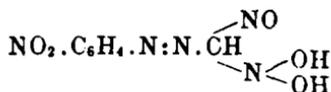
#### Aufspaltung des 3-Methyl-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols mittels Salpetersäure.

3 g des Azokörpers werden in 15 ccm siedenden Eisessigs gelöst und die Flüssigkeit rasch unter kräftigem Umschütteln auf etwa  $45^\circ$  abgekühlt. Dabei scheidet sich ein großer Teil der Substanz wieder als feiner Krystallbrei ab. Fügt man dann  $1\frac{1}{2}$  ccm Salpetersäure (D. 1.4) hinzu, so geht alles in Lösung, während die Temperatur von selbst, innerhalb 2—3 Minuten, auf etwa  $50^\circ$  steigt. Dabei ist eine geringe Gasentwicklung zu beobachten, die unter keinen Umständen in eine heftigere Reaktion ausarten darf. Sobald die angegebenen Grade erreicht sind, kühlt man das Gemisch in Eiswasser auf  $35^\circ$  ab. Dann scheidet sich daraus, ohne daß weitere Stickstoffbildung zu bemerken ist, das entstandene 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol in gelben Kryställchen ab. Nach einer halben Stunde verdünnt man die Flüssigkeit mit 30 ccm Äther, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther und zum Schluß mit Wasser gut aus. Rohausbeute 2 g = 94 % der Theorie.

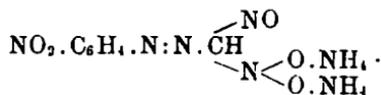
Versetzt man das auf 0° gekühlte, ätherisch-essig-salpetersaure Filtrat mit viel absolutem Äther, so scheiden sich aus ihm reichliche Mengen Diazobenzolnitrat in schön krystallinischer Form ab. Es wurde identifiziert durch die Darstellung seines Kuppelungsprodukts mit  $\beta$ -Naphthol und durch die Eigenschaft, unter bekannten Umständen heftig zu explodieren.

Sollte die Temperatur bei der Nitrierung etwa einmal über 55° steigen wollen, so kann man tiefergebende Zersetzungen nur vermeiden, indem man Eisstückchen in die Flüssigkeit wirft und sofort heftig kühlt.

Das rohe »Nitro-pyrazolon« ist durch geringe Beimengungen von Nitrierungsprodukten des [Anilin-azo]-pyrazolons gelb gefärbt. Man reinigt es von letzterem durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig. Man erhält es auf diese Weise in farblosen, gerade abgeschnittenen Prismen, die bei 267° unter Zersetzung schmelzen. 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol wird durch Kochen mit Eisessig, noch vollständiger mit Essigsäureanhydrid, zerstört. Dabei entweicht viel Stickoxyd, während sich die Lösung gleichzeitig tiefrot färbt. Dampft man dann das Ganze ein, so hinterbleibt eine schmierige Masse, aus der wir nichts Besonderes zu isolieren vermochten. Auch andere Versuche, eine Acetylverbindung des »Pyrazols« darzustellen, waren trotz aller Abänderungen der Versuchsbedingungen erfolglos. Entweder wurde die Substanz dabei nicht nennenswert angegriffen oder gänzlich vernichtet. Die *ortho*-ständigen Nitro- und Hydroxylgruppen lockern also ganz beträchtlich das sonst so feste Gefüge des heterocyclischen Kernes. Das war nicht vorauszusehen, und diese besondere Eigentümlichkeit, auf die Betti (l. c.) mit keinem Worte hingewiesen hat, ist wohl auch die Ursache, weshalb Schmachtenberg (l. c., S. 56) dem »Nitrierungsprodukt des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazolons« auf Grund seiner Analysen die Formel  $C_7H_7O_5N_3$ , (ber. C 34.8, H 2.9, N 29.05, gef. C 34.25, 34.18, H 3.62, 4.2, N 29.28, 29.50) gab und die Konstitution



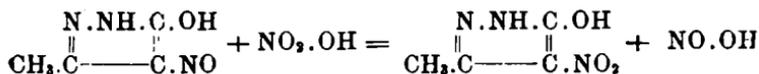
zuerteilte. Demgemäß formulierte er sein »Diammoniumsalz« (l. c., S. 57) als



$C_7H_5O_5N_3(NH_4)_2$ . Ber. N 35.36. Gef. N 35.14.

Daß unser sich bei 267° zersetzendes Spaltprodukt des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols, ohne Zweifel 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol (3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon Betti) ist, erwiesen wir durch direkten Vergleich mit letzteren. Wir stellten es dar, indem wir 1.5 g Isonitrosoverbindung in 7 ccm Eisessig suspendierten und dann 1 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzufügten. Die Umsetzung des gelben in den farblosen Nitrokörper vollzieht sich rasch. Man verdünnt nun die saure Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, läßt stehen, saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Ausbeute quantitativ.

Während Knorr und Betti die Umwandlung der Isonitrosoverbindung in den entsprechenden Nitrokörper als eine Oxydation ansehen, wird sie, mit Rücksicht auf die lockere Bindung der Stickoxydgruppe an Kohlenstoff 4 des heterocyclischen Ringes, rationell als eine einfache Umtausch- oder Verdrängungsreaktion anzusehen sein, die im Sinne der Gleichung:



verläuft.

Die starke Salpetersäure verdrängt den Rest der schwächeren salpetrigen Säure.

Beide, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate stimmen in allen ihren Eigenschaften völlig mit einander überein.

0.0893 g Sbst.: 0.1096 g CO<sub>2</sub>, 0.0290 g H<sub>2</sub>O (Schmachtenberg). — 0.0889 g Sbst.: 0.1114 g CO<sub>2</sub>, 0.0337 g H<sub>2</sub>O (Sch.). — 0.1416 g Sbst.: 0.1777 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O (Haas). — 0.1119 g Sbst.: 28.8 ccm N (18°, 737 mm) (Sch.). — 0.1035 g Sbst.: 26.4 ccm N (14°, 739 mm) (Sch.). — 0.1203 g Sbst.: 29.8 ccm N (14°, 725 mm) (Haas).



Ber. C 34.1, H 2.8, N 29.00.

Gef. > 34.25, 34.18, 34.23, > 3.63, 4.2, 2.78, > 29.28, 29.50, 28.11.

Bestimmung des Mol.-Gew.: 0.1050 g Sbst. erhöheten den Siedepunkt von 20.7 g Eisessig um 0.2°.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Mol.-Gew. Ber. 143. Gef. 110.

3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol bildet Alkalisalze, deren wäßrige Lösungen neutral reagieren. Es läßt sich demgemäß, mit Phenolphthalein als Indicator, titrieren:

0.1017 g Sbst. verbrauchten 13.38 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.0021 K).

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>K. Ber. K 21.59. Gef. K 21.89.

Das Ammoniumsalz des heterocyclischen Nitrophenols gewinnt man (Sch.), wenn man 1 g des letzteren mit 15 ccm konzentrierter Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Ammoniakgeruch kaum mehr bemerkbar ist. Läßt man dann die Lösung erkalten, so krystallisiert das Salz in zentimeterlangen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Ausbeute 1 g. Es zersetzt sich bei 248°, löst sich leicht in reinem Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aceton, Äther, Chloroform und Ligroin.

0.0946 g Sbst.: 30.2 ccm N (20°, 718 mm) (Sch.) — 0.0804 g Sbst.: 25.4 ccm N (23°, 731 mm).

$C_4H_4O_3N_2 \cdot NH_4$ . Ber. N 35.0. Gef. N 35.14, 35.04.

Das Hydrazinsalz des 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazols bildet glänzende, gelbe Nadeln, die man im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure, um anhaltende Spuren der flüchtigen Base zu entfernen, trocknet. Seine wäßrige Lösung zeigt die bekannten Reaktionen der Diamidsalze.

0.0765 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 731 mm) (H.) — 0.0832 g Sbst.: 27.3 ccm N (24°, 731 mm).

$[C_4H_3O_3N_2], N_2H_4 + H_2O$ . Ber. N 36.5. Gef. N 36.13, 36.27.

Mit einer Reihe von Metallen bildet das heterocyclische Nitrophenol schön krystallisierende Salze. Sie wurden erhalten durch Mischung der neutral reagierenden Lösung seiner oben beschriebenen Ammoniumverbindung mit denen der betreffenden Metalle. Es bildet das 3-methyl-4-nitro-pyrazol-5-hydroxy-säure Salz des Bariums: goldgelbe, lange, derbe Prismen, des Zinks: gelbe, konzentrisch gruppierte Nadelchen, des Aluminiums: lange, gelbe, dünne Nadeln, des Silbers: gelbe, beim Erhitzen verpuffende Bättchen, des Kupfers: grüne, feine Nadelchen, des Bleies: gelbe, des Kobalts rote Krystalle und des Nickels einen fein krystallinischen, grünen Niederschlag.

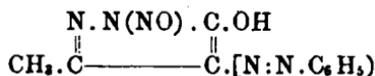
Das heterocyclische Ortho-nitrophenol läßt sich nicht benzoylieren und nicht verestern; es zersetzt kohlensaure, schweflige und salpetrige Salze und verschmiert bei der Behandlung mit Brom in eisessigsaurer Lösung.

Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eisessigsaurer Lösung von 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazolon.

Nach den Angaben v. Rothenburgs<sup>1)</sup> »verändert salpetrige Säure — das homologe — 3-Phenyl-4-[anilin-azo]-pyrazolon nicht«. Diese Behauptung dürfte den Tatsachen wohl nicht entsprechen; denn löst man 1 g unseres Azokörpers in 10 ccm Eisessig und läßt im Laufe einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 2½ ccm Wasser zutropfen, so beginnt, schon nach Zugabe des ersten Tropfens, die Abscheidung einer gelben Substanz. Nach Schluß der Operation verdünnt man die Reaktions-

<sup>1)</sup> v. Rothenburg, Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 33 [1895].

Flüssigkeit langsam mit 20 ccm Wasser. Das in feinen gelben Nadelchen ausgeschiedene Nitrosierungsprodukt wird abgenutscht, ausgewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus einem Chloroform-Äther-Gemisch umkristallisiert: gelbe, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 135° zersetzen. Die Verbindung gibt in ausgezeichneter Weise die Liebermannsche und auch die umgekehrte Bülow'sche Reaktion, die sich dadurch auszeichnet, daß eine konzentriert-schwefelsaure Lösung von Oxalsäurediphenylhydrazid durch Zusatz unserer Nitrosoverbindung intensiv violettrot gefärbt wird; ein Beweis, daß aus letzterer leicht eine oxydierend wirkende Gruppe abgespalten werden kann. Daß kein salpetrigsaures Salz vorliegt, geht aus Folgendem hervor: Übergießt man den Nitrosokörper mit kalter, ganz verdünnter Natronlauge, so erhält man eine tiefrot gefärbte Lösung, aus der durch vorsichtigen Zusatz von Säure, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, die unveränderte Verbindung wieder ausgefällt wird. Erwärmt man dagegen die alkalische Lösung zum Sieden, stumpft dann den größten Teil des freien Alkalis durch Mineralsäure, den Rest durch Einleiten von Kohlendioxyd ab, so fällt aus der dunkelbraunroten Lösung 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol Schmp. 197° aus. Bei diesem Prozesse wurde also die Nitrosogruppe abgespalten. Auch beim Kochen mit 15-prozentiger Salzsäure oder mit Eisessig wird sie eliminiert, ohne daß wesentliche Zerstörung des Restkörpers stattfindet. Eine ebenso leichte Abspaltung ist schon früher<sup>1)</sup> von Muckermann beim 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon und von Bülow bei nitrosierten Säurephenylhydraziden beobachtet werden. Daraus darf man wohl folgern, daß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen die Nitrosogruppe nicht an den Phenylrest gegangen ist, sondern das Wasserstoffatom des primären Stickstoffs des heterocyclischen Ringes ersetzt hat. Dem Präparate kommt also die Formel



zu, die mit seinen Eigenschaften in vollem Einklange steht. Schmachtenbergs Annahme (l. c., S. 59), daß eine *p*-Nitrosoverbindung vorliege, ist hinfällig. Die Verbindung ist als 1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol zu bezeichnen.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man in eine eisessigsäure Lösung von 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol freie salpetrige Säure, dargestellt durch Einwirkung von Salpeter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 3449 [1909].

säure, sp. Gew. 1.3, auf Arsentrioxyd, einleitet. Nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Krystallbrei von feinen gelben Nadelchen. Dann muß man die Operation sofort unterbrechen, die ausgeschiedene Substanz absaugen und mit Äther, der wenig nitrose Gase enthält, waschen. Das Rohprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 134—135°.

1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol, Aceton und Eisessig. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwierig in Äther, kaltem Benzol und Wasser, nicht in Ligroin.

0.0530 g Sbst.: 0.1015 g CO<sub>2</sub>, 0.0195 g H<sub>2</sub>O. — 0.0345 g Sbst.: 0.0665 g CO<sub>2</sub>, 0.0130 g H<sub>2</sub>O. — 0.0615 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 734 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 51.94, H 3.9, N 30.30.

Gef. > 52.15, 52.57, > 4.11, 4.21, > 30.31.

Leitet man in die eisessigsäure Lösung von 10 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazolon, ganz unbekümmert um die Abscheidung von 1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, »weitere Mengen salpetriger Säure« ein, so löst sich der Niederschlag wieder auf und Gasentwicklung beginnt. Dampft man dann die saure Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so schreitet die Zersetzung fort. Es hinterbleibt schließlich ein gelber, verschmierter Kuchen, der, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, lange, prismatische Nadeln bildet, die nach gründlicher Reinigung bei 113—114° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Ligroin, zerfließen in heißem Wasser zu einem braunen Öl, das nach einigen Stunden wieder krystallinisch erstarrt und werden von verdünnter Bicarbonatlauge mit dunkelroter Farbe aufgenommen, und daraus durch Essigsäurezusatz wieder ausgeschieden. Ausbeute 4 g. Schmachtenberg erteilte der Verbindung auf Grund dieser Eigenschaften, mit Rücksicht auf ihre Entstehung und in Folge einiger unter sich übereinstimmenden Analysen die Bruttoformel C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>. Er hielt sie deshalb für [*p*-Nitranilin-azo]-oxymalonsäure:



Das ist falsch. Das Endprodukt der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf unser »Azopyrazol« ist nichts anderes als 2,4-Dinitrophenol, welches zur Identifizierung — durch Reduktion mit Schwefelammonium — in das bei 139—140° schmelzende 2,4-Nitroamidophenol<sup>1)</sup> übergeführt wurde. Nur in einem einzigen Falle konnten wir neben dem Dinitrokörper noch 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol isolieren. Im allgemeinen wird

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 205, 72.

es bei dieser etwas gewaltsamen Operation völlig zerstört, während das zweite Spaltstück: Diazobenzolnitrat in das obige, beständigere Dinitrophenol übergeht.

#### Reduktion des

#### 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols<sup>1)</sup>.

Kühlt man die Lösung von 8 g des »Azopyrazolons« in 40 ccm konzentrierter Salzsäure ab, so scheidet sich ein Brei feiner Nadelchen (Chlorhydrat des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols) aus. Kocht man sie  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 30 g Zinnchlorür, so ist sie völlig farblos geworden und scheidet beim Stehenlassen Anilinsalz ab. Die daraus isolierte Base wurde zur Identifizierung in das bei 115° schmelzende Acetanilid übergeführt.

Das salzsaure Filtrat, welches das 3-Methyl-4-amino-5-hydroxy-pyrazol als zweites Spaltstück enthalten sollte, dampft man fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, und fällt aus der schwach sauren Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff. In ihr ist nur noch ganz wenig Anilin vorhanden, das mittels der Schotten-Baumannschen Reaktion als Benzoylanilid herausgeholt werden konnte: 0.8 g. Dagegen ist uns die Isolierung jener zweiten Base, wegen ihrer ungemein großen Neigung, sich zu einer homologen »Rubazonsäure« zu oxydieren, nicht gelungen.

Die letztere gewinnt man in recht guter Ausbeute nach folgendem Verfahren: 5 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mittels Zinkstaub in der Kälte reduziert. Ist die Flüssigkeit völlig farblos geworden, so filtriert man sie in 50 ccm einer 5-proz. heißen Eisenchloridlösung, aus der sich alsbald die roten Krystalle der »homologen Rubazonsäure« abscheiden. Rohausbeute: 2 g!! Zum Zwecke der Reinigung wurden sie in 100 ccm Eiswasser suspendiert und durch Zusatz verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Man filtriert die tief dunkelviolette Flüssigkeit und fällt die Verbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in rötlichen, goldglänzenden Blättchen, die dann endlich nochmals aus der 50-fachen Menge siedenden Eisessigs umkrystallisiert wurden.

Die »homologe Rubazonsäure«, deren eingehendes Studium vorbehalten bleibt, schmilzt unter Zersetzung bei 238°, löst sich schwer in Eisessig und nur in äußerst geringen Mengen Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser.

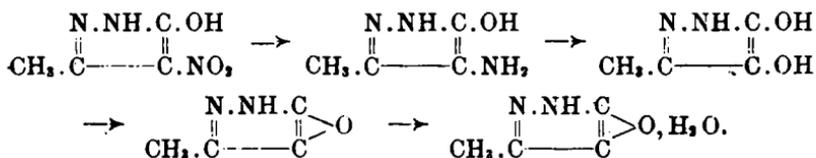
<sup>1)</sup> Schmachtenberg, Dissert., Tübingen 1908, S. 61.

Sie entsteht auch durch Oxydation des Reduktionsproduktes von 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol neben einem weißen, beständigen Körper von der Zusammensetzung  $C_4H_6O_2N_2$ , dem wir die Formel



zuerteilen.

Suspendiert man 5 g Nitropyrazolon in 50 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden und trägt währenddessen 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die Lösung ein, so färbt sie sich zunächst rot und wird dann erst farblos. In das mit 300 ccm Wasser verdünnte Filtrat leitet man bei Siedetemperatur Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die vom Niederschlag getrennte wasserhelle Flüssigkeit wird eingedampft. Es hinterbleibt ein rotgefärbter Rückstand. Krystallisiert man ihn aus wenig Wasser um, so bleibt »hom. Rubazonsäure« ungelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich eine farblose Verbindung in feinen Nadelchen ab, die beim Liegenlassen an der Luft wieder rot werden. Es ist ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine, wahrscheinlich die äußerst empfindliche Amidoverbindung, die Färbung veranlaßt. Diese und die daraus entstehende »Rubazonsäure« werden durch längeres Kochen mit Eisenchloridlösung zerstört, während der Körper  $C_4H_6O_2N_2$  bei diesem Prozesse unangegriffen bleibt. Er wird für die Analyse zuerst aus verdünnter Eisenchloridlösung, dann aus Wasser umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $145^\circ$ . Erhitzt man  $C_4H_6O_2N_2$  im Paraffinbad auf  $145-150^\circ$ , so geht Wasser weg und der festgewordene Rest schmilzt nun bei  $205-215^\circ$ . Löst man ihn in Eisessig und fällt mit Benzol aus, so erhält man wieder nach nochmaligem Umkrystallisieren die bei  $145^\circ$  schmelzende Substanz. Alle diese Eigentümlichkeiten machen die Formel II wahrscheinlich, da man auch außerdem noch auf Zusatz von Natronlauge zum ersten Verdampfungsrückstand starke Ammoniakentwicklung bemerkt. Der Reaktionsverlauf ist also zu kennzeichnen durch:



Dem Körper  $C_4H_6O_2N_2$  haftet hartnäckig Wasser an, weshalb man bei der Analyse leicht zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff findet. Trocknet man wiederum zu scharf, so geht vom

Konstitutionswasser fort. Es ist deshalb nicht leicht, unter sich übereinstimmende Verbrennungsergebnisse zu bekommen:

0.1205 g Sbst.: 0.1714 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O. — 0.1347 g Sbst.: 0.2004 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1518 g Sbst.: 0.2331 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O. — 0.1139 g Sbst.: 0.1739 g CO<sub>2</sub>, 0.0649 g H<sub>2</sub>O. — 0.1155 g Sbst.: 0.1742 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O. — 0.1182 g Sbst.: 0.1771 g CO<sub>2</sub>, 0.0619 g H<sub>2</sub>O. — 0.1246 g Sbst.: 27.0 ccm N (17°, 741 mm). — 0.1323 g Sbst.: 29.2 ccm N (16°, 725 mm). — 0.1268 g Sbst.: 27.4 ccm N (17°, 733 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.10.

Gef. » 38.79, 40.58, 41.88, 41.64, 41.14, 40.86.

Ber. H 5.27.

N 24.56.

Gef. » 6.52, 6.51, 6.21, 6.37, 6.65, 5.87, • 24.87, 24.87, 24.53.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1321 g Sbst. gaben, in 28.15 g Eisessig gelöst, eine Depression des Schmelzpunktes um 0.157°.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 114. Gef. 116.

### Spaltung des 3-Methyl-4-[*m*-xylidin-azo]-5-hydroxypyrazols.

1 g des »Azopyrazolons« werden in 4 ccm Eisessig suspendiert und tropfenweise 1 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Der rote Krystallbrei löst sich, während gleichzeitig ganz farbloses 3-Methyl-4-nitropirazolon ausgeschieden wird. Dann gibt man Eis hinzu, filtriert und wäscht. Ausbeute: 0.5 g.

Das eisessig-salpetersaure Filtrat wird durch noch mehr Eis auf 35 ccm verdünnt und die saure Flüssigkeit, welche reines Diazo-*m*-xylidinsalz enthält, nach dem Filtrieren in eine abgekühlte, alkalisch gehaltene, verdünnte Lösung von 1 g β-Naphthol eingetragen. Die bekannte Kombination: [*m*-Xylidin-azo]-2-naphthol scheidet sich als leuchtend roter Niederschlag ab. Sie ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Ausbeute: 1.15 g. Die Aufspaltung des heterocyclischen Phenol-Farbstoffes verläuft also auch in diesem Falle so gut wie glatt.

### Spaltung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-isoxazolons.

3 g »Isoxazolons« werden in 6 ccm Eisessig suspendiert und in ziemlich raschem Tempo 1½ ccm rauchende Salpetersäure hinzugegeben, so daß die Temperatur auf etwa 40–45° steigt. Hält man sie niedriger; so verläuft die Spaltung sehr langsam. Man bekommt eine dunkle Lösung, die man ½ Stunde im Eisschrank stehen läßt, worauf man mit 20 ccm Eiswasser verdünnt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltriert und das Filtrat nach bekannter Methode mit genügend

$\beta$ -Naphthol kuppelt. Ausbeute an reinem, krystallisiertem [Anilin-azo]-2-naphthol: 2.45 g.

Das zweite zu erwartende Spaltstück: 3-Methyl-4-nitro-5-isoxazolon war nicht zu fassen. Es muß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen zerstört worden sein. Als wir die essig-salpetersaure Lösung bei einem besonderen Versuche im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpften, den Extrakt mit Wasser und Bicarbonat schüttelten und die ätherische Lösung verdunsteten, hinterblieb reines Phenol.

Die Spaltung des entsprechenden [*p*-Toluidin-azo]-isoxazolons (2 g) geschah in ähnlicher Weise. Auch hier wurde das gewonnene Diazoniumsalz mit  $\beta$ -Naphthol zusammengelegt. Wir erhielten 2 g schmelzpunktrees [*p*-Toluidin-azo]-2-naphthol.

Einwirkung von Salpetersäure auf [Anilin-azo]-acetessigester.

Eine Lösung von 2 g Substanz in 6 ccm Eisessig ließen wir in eine auf  $-18^{\circ}$  abgekühlte Salpetersäure einlaufen. Dabei stieg die Temperatur auf  $-10^{\circ}$ . Nachdem die Mischung beendet ist, verdünnt man sofort mit Eis, da beim längeren Stehenlassen weitergehende Zersetzung eintritt. Dann äthert man die Reaktionsflüssigkeit im Soxhlet-Apparat aus, verjagt den Äther und verdünnt die hinterbleibende eisessigsaurer Lösung mit Wasser. Das schwere, gelbe, sich abscheidende Öl erstarrt allmählich krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nadelchen vom Schmp.  $122^{\circ}$ : [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester.

Bei einem zweiten Versuch wurde etwas Diazobenzol nach bekannten Methoden nachgewiesen. Im wesentlichen findet also in diesem Falle Nitrierung des Ausgangsmaterials statt, in Nebenreaktion Diazospaltung.

#### 428. R. Engeland: Über erschöpfende Methylierung einiger Aminosäuren.

[Aus der physiol.-chem. Abteil. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.]  
(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich darauf hingewiesen, daß die Produkte der erschöpfenden Methylierung der Aminosäuren sich besonders zum Nachweis und zur Bestimmung der letzteren eignen. Gleichzeitig sprach ich die Vermutung aus, daß die methylierten Aminosäuren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 2962 [1909].