

31. Carl Bülow und Arnulf Hecking: Beiträge zur Kenntnis der *o*-[Arylamin-azo]-verbindungen heterocyclischer Phenole: 3-Methyl-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-isoxazol.

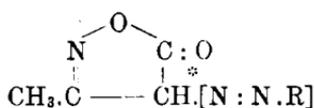
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 19. Januar 1911.)

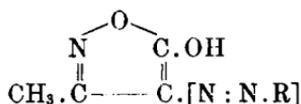
Knorr und Reuter¹⁾ erhielten im Jahre 1894 durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigsäureanilid-oxim einen Körper, dem sie den Namen »Phenylhydrazon des Methylisoxazolons« gaben.

Ein Jahr später fand Robert Schiff²⁾, daß man dieselbe Substanz gewinnen kann, wenn man ein Mol.-Gew. Natriumnitritlösung zu einer Mischung von 1 Mol.-Gew. Anilin, 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol.-Gew. Salzsäure fließen läßt.

Während die beiden genannten Darstellungsmethoden unreine Präparate in schlechter Ausbeute lieferten, ergab das von Bülow³⁾ aufgefundene, leicht zu verallgemeinernde Verfahren: Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkoholisch-essigsäure Lösung von [Arylamin-azo]-acetessigester, in sehr glatter Reaktion dieselben Endresultate. Im Gegensatz zu seinen Vorgängern formulierte er die Kombinationsprodukte der Formel



gemäß als »Azo-isoxazolone«. Das mit einem * bezeichnete H-Atom soll, den Anschauungen jener Zeit entsprechend, der Träger saurer Eigenschaften sein. Einen Schritt weiter in der Erkenntnis ihrer wahren Zusammensetzung ging Bülow⁴⁾ im Jahre 1905, indem er die Alkalilöslichkeit des »3-Methyl-4-[anilin-azo]-isoxazolons« und seiner Homologen nunmehr durch die Annahme erklärte, daß es mit Vorliebe durch Atomwanderung und Bindungsverschiebung in der Hydroxylform:



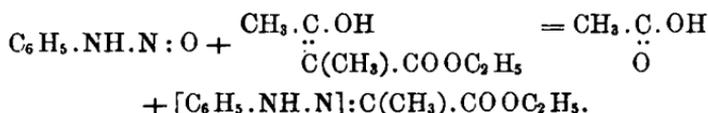
¹⁾ Knorr und Reuter, B. 27, 1174 [1894].

²⁾ Robert Schiff, B. 28, 2732 [1895]; Schiff und Viciani, B. 30, 1162 [1897].

³⁾ Bülow, B. 32, 206 [1899]. ⁴⁾ Bülow, B. 38, 1910, 1914 [1905].

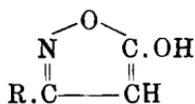
reagiert. Wir stehen heute mit Rücksicht auf die Untersuchungen von Bülow und Haas¹⁾ und von K. Auwers²⁾ über »Azo-pyrazolone« auf dem festen Standpunkt, daß die Körper allesamt mit Fug und Recht als wirkliche *o*-Azofarbstoffe heterocyclischer Phenole aufzufassen sind; denn sie stimmen mit diesen in der charakteristischen Eigenschaft überein, daß die Nuance ihrer Ausfärbungen — je nach der Natur der primär angewandten Diazoverbindung — durch Alkali im großen und ganzen nur unwesentlich verändert wird.

Die von Robert Schiff³⁾ für die Hydrazone- und gegen die Azonatur seiner Verbindungen angeführte Tatsache, daß man nach seiner Methode aus den Oximen der α -substituierten Acetessigester keine Spur eines »Isoxazolone-hydrazone« erhalten könne, ist ohne jede Beweiskraft, wenn man bedenkt, daß Diazoniumlösungen mit α -alkylierten 1.3-Ketocarbonsäureestern in saurer Lösung überhaupt nicht reagieren bzw. als Enol nicht reagieren können und in alkalischer nur unter Abspaltung der Acetylgruppe und Bildung von Hydrazone des Brenztraubensäureesters nach dem Schema:



Die letzteren können mit Hydroxylamin natürlich keine »Isoxazolone-Abkömmlinge« bilden.

Wir fassen auch die »Isoxazolone« selbst als heterocyclische Phenole der allgemeinen Formel



auf. Da in ihnen nur das am Ringkohlenstoff 4 hängende Wasserstoffatom unsubstituiert und labil ist, so kann es — infolge der benachbarten auxochromen Hydroxylgruppe des Kohlenstoffes 5 — durch den aromatischen Azorest ersetzt werden. Die entstandenen Kombinationen sind echte, den *para*-substituierten Phenolen und Naphtholen entsprechende *o*-Azofarbstoffe des 3-alkyl- oder 3-arylsubstituierten 5-Hydroxy-isoxazols. Sie lösen sich dem-

¹⁾ Bülow und Haas, B. 43, 2647 [1910].

²⁾ Auwers, A. 378, 210 [1910].

³⁾ Robert Schiff und Viciani, B. 30, I 1163 [1897].

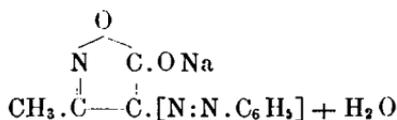
entsprechend in verdünnten, ätzenden Alkalien und können daraus naturgemäß durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt werden, falls andere, ausgesprochen saure Gruppen im Molekül nicht vorhanden sind.

Diese Tatsache steht in direktem Widerspruch zu den Anschauungen von Knorr und Reuter, sowie Schiff und Viciani, welche die Alkalilöslichkeit der Substanzen durch die Annahme zu erklären suchen, daß durch schwache Laugen, schon in der Kälte, sofort Ringsprengung stattfindet, wobei sich aus dem »4-Phenylhydrazon des 3-Methyl-5-isoxazolons« das Alkalisalz der Hydrazon-oxim-acetyl-glyoxylsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}[\text{N} \cdot \text{OH}] \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{COONa}$, bilden soll. Sie bedenken dabei nicht, daß bereits das »Phenylhydrazon der Acetyl-glyoxylsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}[:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{COOH}$ (!) so stark sauer ist, daß es beständige, durch Wasser und Kohlensäure nicht zerlegbare Salze liefert, und daß sein Oxim noch viel saurer sein müßte als die Muttersäure. Von einer Ringöffnung kann somit unter den obwaltenden Experimentalbedingungen gar keine Rede sein. Und wenn Schiff und Viciani¹⁾ — im Einklang mit ihrer Hypothese — auch wirklich finden, daß dem Natriumsalz des 3-Methyl-isoxazon-4-phenylhydrazons die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$ zukommt, so ist diese Tatsache, in Zusammenhang mit der angewandten Darstellungsmethode, schon an sich genommen, auffallend; denn man hätte vom theoretischen Standpunkte aus erwarten sollen, daß unter den gegebenen Bedingungen auch das saure Oximwasserstoffatom durch Metall ersetzt worden wäre.

Ihre Anschauung wird aber außerdem noch experimentell dadurch widerlegt, daß die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$, ihrer phenolischen Natur entsprechend, bereits durch reines Wasser hydrolytisch im Sinne der Gleichung:



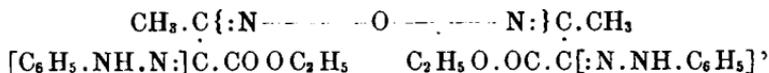
gespalten wird, und daß sie schon dann, wenn man das lufttrockne, glänzende Salz im luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, in relativ kurzer Zeit ein Molekül Wasser verliert. Dabei zerfallen die Krystalle zu einem glanzlosen Pulver, dessen Analyse der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$ entspricht. Dem Alkalisalz kommt somit die rationelle Formel



zu, welche in vollem Einklang mit den gefundenen Eigenschaften steht.

¹⁾ Schiff und Viciani, B. 30, 1163 [1897].

Weiterhin wollen Schiff und Viciani¹⁾ durch Einwirkung von Salzsäure auf das Natriumsalz ihres Acetylglyoxylsäurehydrazon-oxims eine Substanz erhalten haben von der Zusammensetzung

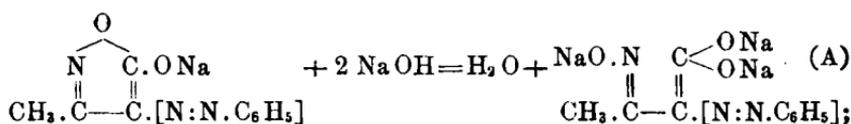


deren Schmelzpunkt nicht über 185° gebracht werden konnte, und deren Analyse der bezeichneten Zusammensetzung entsprechen soll. Das konnten wir nicht bestätigen, denn als wir den aus dem Natriumsalz durch Chlorwasserstoff abgeschiedenen Niederschlag zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten, schmolz das Präparat bei 193° (!) und wurde auch durch die Elementaranalyse als reines 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol erkannt.

Besonders interessante Produkte lieferte die Aufspaltung dieser Verbindung. Kocht man sie mit konzentrierter Kalilauge, so destilliert ein gelbes Öl ab. Es wurde als das bereits von v. Pechmann²⁾ erhaltene Methyl-N-phenyl-osotriazol erkannt. Gleichzeitig entweicht Ammoniak, von abgespaltenem Hydroxylamin herrührend, und aus einer Probe der ätzalkalischen Flüssigkeit entwickelt sich auf Zusatz von Salzsäure Kohlendioxyd; übersättigt man sie aber mit Kohlensäure, so fällt ein Produkt aus, welches — nach geeigneten Methoden gereinigt — sich als α -Methyl-glyoxal- α -oxim- β -phenylhydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, erwies. Es ist stellungsisomer mit dem aus Isonitroso-aceton und Phenylhydrazin gebildeten α -Methyl-glyoxal- β -oxim- α -phenylhydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{OH}$ ³⁾.

Sein Konstitutionsbeweis wurde dadurch erbracht, daß es bei der Behandlung mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von Hydroxylamin in dasselbe Methylglyoxal-osazon überging, welches v. Pechmann aus der stellungsisomeren Substanz auf gleichem Wege erhalten hat⁴⁾.

In erster Phase der Reaktion wird demnach durch konzentriertes Alkali der Ring gesprengt:



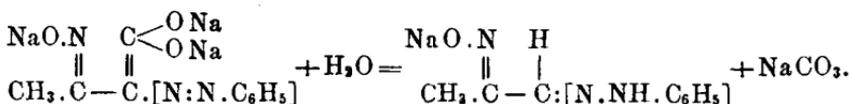
¹⁾ l. c. 1163.

²⁾ v. Pechmann, B. 21, 2760 [1888]; A. 262, 279 [1891].

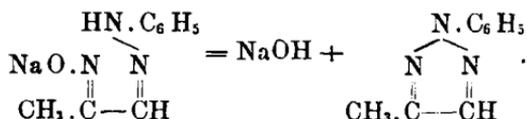
³⁾ v. Pechmann, B. 21, 2996 [1888].

⁴⁾ v. Pechmann, B. 20, 2543 [1887].

dann spaltet die Verbindung A sofort Natriumcarbonat ab, während sich gleichzeitig die Umwandlung zum Hydrazon-oxim vollzieht:



Und endlich verliert ein Teil des letzteren ein Molekül Wasser und geht in das genannte Osotriazol über:



Experimenteller Teil.

3-Methyl-4-[anilin-azo]-isoxazolon.

In eine unter Rückfluß siedende Lösung von 12 g [Anilin-azo]-acetessigester in 100 ccm Alkohol läßt man so langsam, daß das Kochen nicht unterbrochen wird, eine Lösung von 7 g Natriumacetat und 3.7 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Wasser eintropfen. Dabei vertieft sich zunächst die gelbe Farbe der Flüssigkeit immer mehr, bis nach kurzer Zeit die Abscheidung goldgelber Krystallblättchen beginnt. Dann läßt man das Ganze langsam erkalten und nutsch nach 24 Stunden den Krystallbrei ab. Er wird mit 40-proz. Alkohol gewaschen, zerkleinert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 9.5 g = 91.5% der Theorie. Schmelzpunkt des Rohproduktes 190°. Krystallisiert man es aus 96-proz. Weingeist um, so schmilzt das nun analysenreine Präparat bei 193°. Aus den Mutterlauge kann man durch Verdünnen noch geringe Mengen desselben Körpers gewinnen.

0.1284 g Sbst.: 0.2776 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 31.0 ccm N (17°, 741 mm). — 0.1268 g Sbst.: 22.9 ccm N (16°, 741 mm).

C₁₀H₉O₂N₃. Ber. C 59.08, H 4.46, N 20.69.

Gef. » 58.96, » 4.79, » 20.76, 20.80.

Das Natriumsalz des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxyisoxazols wird gewonnen, wenn man 2 g des heterocyclischen Azophenols in einer auf 50° erwärmten, 10-proz. wäßrigen Ätzlauge, entsprechend 3 g Natriumhydroxyd, auflöst, filtriert und schnell, um Zersetzungen zu vermeiden, wieder abkühlt. Dabei schieden sich glänzende, gelbe Krystalle aus, die nach scharfem Abnutschen zuerst mit Alkohol, dann mit Äther nachgewaschen wurden. Das lufttrockne Salz beginnt — im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt — bei 97° zu sintern, wird dann flüssig, ohne jedoch ganz zu

schmelzen, und bläht sich endlich, bei erhöhter Temperatur, auf. Läßt man es im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so verlieren die Krystalle ihren Glanz: sie verwittern, indem sie 1 Mol. Wasser verlieren.

0.5607 g lufttrockne Substanz verloren auf diese Weise 0.0436 g Wasser.

$C_{10}H_8O_2N_3Na + H_2O$. Ber. H_2O 7.40. Gef. H_2O 7.77.

Natriumbestimmung an dem wasserfreien Salze: 0.3881 g Salz: 0.1231 g Na_2SO_4 . — 0.2813 g Salz: 0.0878 g Na_2SO_4 .

$C_{10}H_8O_2N_3Na$. Ber. Na 10.22. Gef. Na 10.29, 10.12.

Durch Behandlung mit viel Wasser wird das Natriumsalz hydrolytisch gespalten. Krystallisiert man den unlöslichen Rückstand aus schwach angesäuertem Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, um, so erhält man, im Gegensatz zu den Angaben Schiffs, das heterocyclische Azophenol vom Schmp. 193°.

0.1100 g scharf getrocknete Substanz: 19.8 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{10}H_8O_2N_3$. Ber. N 20.69. Gef. N 20.85.

Nach Schiffs Angaben hätten gefunden werden müssen: N 19.05.

Das Silbersalz des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxyisoxazols entsteht, wenn man 3 g des Phenols in 100 (!) ccm siedendem Alkohol löst und die kochende, weingeistige Lösung von 2.5 g Silbernitrat hinzufügt. Nach kurzer Zeit nutscht man den gebildeten Niederschlag ab und kocht ihn, zur Reinigung, noch zweimal mit absolutem Alkohol aus. Das Salz ist in den gewöhnlich angewandten indifferenten Solvenzien praktisch unlöslich. Es schmilzt bei langsamem Erhitzen zwischen 208—210° unter lebhaftem Aufschäumen und verpufft bei schneller Temperatursteigerung.

Das im Exsiccator getrocknete Präparat hält hartnäckig geringe Mengen Alkohol zurück; denn man findet zunächst bei der Analyse regelmäßig zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff und zu wenig Stickstoff. Es muß deshalb im Trockenschrank mehrere Stunden — bis zur Gewichtskonstanz — auf 115—120° erhitzt werden.

0.2582 g Salz: 0.3666 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1364 g Salz: 16.2 ccm N (17°, 735 mm). — 0.1138 g Salz: 13.8 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{10}H_8O_2N_3Ag$. Ber. C 38.70, H 2.60, N 13.56.

Gef. » 38.72, » 3.02, » 13.52, 13.64.

Die Silberbestimmung konnte an diesem Salze durch einfaches Verbrennen der Substanz im Porzellantiegel nicht durchgeführt werden, da es unter diesen Umständen — selbst beim vorsichtigsten Erwärmen — zu lebhaft verpufft. Wir gelangten nur dadurch zum Ziel, daß wir es im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure auf etwa 300° erhitzen und das Silber dann als AgCl bestimmten.

0.1702 g Sbst.: 0.0784 g AgCl.

$C_{10}H_8O_2N_3Ag$. Ber. Ag 34.84. Gef. Ag 34.67.

Spaltung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxyisoxazols mittels konzentrierter Kalilauge.

Destilliert man, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, die Lösung von 20 g des heterocyclischen Azophenols und 75 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Wasser, so geht im Laufe mehrerer Stunden mit den Wasserdämpfen ein gelbes, zersetzliches Öl über, während gleichzeitig Ammoniak entweicht. Im Destillationsgefäß hinterbleibt eine rotbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden, die sich leicht in Alkohol und warmem Wasser lösen. Man verdünnt das Ganze mit dem doppelten Volumen Wasser, neutralisiert den größten Teil der Kalilauge mit konzentrierter Salzsäure und leitet nun überschüssiges Kohlendioxyd ein. Dabei schieden sich 9.2—11.5 g eines rotbraun gefärbten Körpers ab. Dieses Reaktionsprodukt wurde zur Reinigung mehrere Male in 5-proz. Lauge aufgenommen, immer wieder durch Kohlensäure abgeschieden und endlich, unter Zusatz von Tierkohle, aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelblich gefärbte Krystalle, die bei 147—148° schmelzen. Ihre konzentriert-schwefelsaure Lösung färbt sich durch Zusatz von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat intensiv rotviolett: Bülow'sche Reaktion. Die Verbindung hat die Formel $C_9H_{11}ON_3$ und ist als das Oxim-hydrazon des Methyl-glyoxals aufzufassen.

Es verändert sich beim Aufbewahren bald; die gelbe Farbe geht in ein schmutziges Gelbbraun über. In Alkohol, Aceton und Essigester löst sich der Körper sehr leicht, gut in siedendem Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform und schwierig in Ligroin. Bemerkenswert ist die starke Reduktionsfähigkeit des Methylglyoxal-oximhydrazons: Versetzt man eine ammoniakalische Silbernitratlösung mit seiner alkoholischen Solution, so entsteht ein Silber Spiegel, Fehling'sche Lösung wird reduziert und aus Cupriacetat Cuprooxyd abgeschieden.

Für die Analyse ist zu bemerken, daß man leicht zu wenig Stickstoff und Kohlenstoff erhält, wenn die Temperatur des vorgelegten Kupferoxydes zu niedrig gehalten wird, da dann ein Teil der flüchtigen Substanz die Verbrennungszone unzersetzt passiert.

0.1884 g Stbst.: 0.4238 g CO_2 , 0.1124 g H_2O . — 0.1132 g Stbst.: 24.4 ccm N (17°, 706 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.

Gef. » 61.35, » 6.67, » 23.57.

Überführung des Methyl-glyoxal-oxim-phenylhydrazons in Methyl-glyoxalosazon.

1 g Methyl-glyoxal-oxim-phenylhydrazon wurde mit 2 g Phenylhydrazin so lange auf die Zersetzungstemperatur erwärmt,

bis die Gasentwicklung vorübergegangen war. Den erkalteten Reaktionsrückstand nimmt man in wenig Eisessig auf und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Stehenlassen scheidet sich das gebildete Osazon in gelben Krystallen ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 145° schmelzen und auch sonst alle Eigenschaften des schon bekannten, auf anderem Wege gewonnenen Körpers zeigen.

0.0564 g Sbst.: 11.2 ccm N (20° , 735 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.41.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-isoxazolon.

a) 1 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. »Isoxazolon«.

Man löst 10 g Isoxazolon in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf, turbiniert und läßt unter guter Kühlung ein Gemisch von 5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) mit 10 ccm reiner Schwefelsäure zutropfen. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit soll 35° nicht übersteigen. Nach Beendigung des Prozesses läßt man die Flüssigkeit noch eine gute halbe Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen und dann unter tüchtigem Rühren in 1000 ccm Wasser plus Eis einlaufen. Dabei scheidet sich das Nitrierungsprodukt in gelben Flocken ab. Rohausbeute 11.8 g = 97% des theoretisch möglichen 3-Methyl- $[p$ -nitranilin-azo]-5-hydroxyisoxazolons. Aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, erhält man einen Filz feiner Nadelchen, die bei $176-177^{\circ}$ schmelzen.

Das heterocyclische $[p$ -Nitranilin-azo]-Phenol wird von reiner, konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen. Zusatz von Oxydationsmitteln erzeugt den charakteristischen Umschlag der Bülow'schen Reaktion für Hydrazone nicht. Konzentrierte Ammoniakflüssigkeit und verdünnte Laugen lösen es gelbbraun, erwärmte 50-proz. Kalilauge violettrot.

0.1096 g Sbst.: 0.1937 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — 0.2054 g Sbst.: 0.3638 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1038 g Sbst.: 20.4 ccm N (15° , 735 mm).

$C_{10}H_8O_4N_4$. Ber. C 48.37, H 3.25, N 22.58.

Gef. » 48.20, 48.30, » 3.41, 3.53, » 22.53.

b) 2 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. »Isoxazolon«.

5 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol wurden unter schwachem Erwärmen in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit 5 g konzentrierter

Salpetersäure (spez. Gew. 1.39) versetzt. Nach Beendigung der Operation läßt man die hellbraune Reaktionsflüssigkeit bei Zimmertemperatur noch eine halbe Stunde lang stehen und gießt sie dann in feinem Strahle auf Eis. Dabei scheidet sich das rohe 3-Methyl-4-[dinitranilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol in feinen krystallinischen Flocken aus. Rohausbeute 6.6 g = 92% der Theorie. Krystallisiert man es aus 96-proz. Alkohol um, so scheidet es sich in gelben Blättchen aus, die bei 184—185° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Ammoniakflüssigkeit und in Ätzlauge mit rotbrauner, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

0.1924 g Sbst.: 0.2906 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.0844 g Sbst.: 18.0 ccm N (22°, 739 mm). — 0.1218 g Sbst.: 26.3 ccm N (23°, 730 mm).

C₁₀H₇O₆N₃. Ber. C 40.95, H 2.39, N 23.85.
Gef. » 40.81, » 2.66, » 24.00, 23.92.

3-Methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-hydroxy-isoxazol.

In die siedende Lösung von 8 g [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester in 60 ccm Alkohol läßt man langsam die heiße, wäßrige Lösung von 4.4 g Natriumacetat und 2.2 g Hydroxylamin einlaufen. Dabei schlägt die reingelbe Färbung in gelbrot um. Eine eventuell eintretende leichte Trübung der Flüssigkeit hebt man durch Zusatz von etwas Weingeist auf und kocht so lange weiter, bis sich kanariengelbe Nadeln abzuscheiden beginnen. Nach längerem Stehenlassen ist das Ganze zu einem krystallinischen Magma erstarrt. Das abgesaugte Kondensationsprodukt wird zuerst mit 50-prozentigem Sprit, dann mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute I 5.1 g. Aus den vereinigten Mutterlauge lassen sich durch geeignete Verdünnung noch weitere 1.3 g derselben Substanz gewinnen. Gesamtausbeute also 6.4 g = 91% der Theorie. Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt 3-Methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-hydroxy-isoxazol schmilzt bei 154—155°. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, Eisessig und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, gut in Alkohol, Aceton, auch in Äther und Essigester, aber nur wenig in Ligroin. Ammoniakflüssigkeit und stark verdünnte Laugen nehmen es mit gelber Farbe auf, Kohlensäure scheidet die unveränderte Substanz wieder aus.

0.1202 g Sbst.: 0.2674 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 721 mm).

C₁₁H₁₁O₂N₃. Ber. C 60.83, H 5.07, N 19.35.
Gef. » 60.67, » 5.30, » 19.35.

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

Kondensiert man, unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen, 12 g [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester in essigsauer-alkoholischer Lösung mit 3.4 g Hydroxylaminchlorhydrat, so erhält man 10 g des Kondensationsproduktes = 95 % der Theorie. Es bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne gelbe Nadeln, die bei 203° (Schiff 202°) schmelzen. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel usw. entspricht dem des isomeren *o*-Toluidin-Abkömmlings.

0.2430 g Stst.: 0.5398 g CO₂, 0.1118 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 17.8 ccm N (17°, 730 mm).

C₁₁H₁₁O₃N₃. Ber. C 60.83, H 5.07, N 19.35.

Gef. » 60.58, » 5.15, » 19.39.

3-Methyl-4-[*m*-xylydin-azo]-5-hydroxy-isoxazol.

8 g [*m*-Xylydin-azo]-acetessigester wurden unter Zusatz von 4.5 g Natriumacetat mit 2.3 g Hydroxylamin zusammengelegt. Beim Erkalten erstarrt die alkoholische Reaktionsflüssigkeit zu einem Brei wohl ausgebildeter, gelboranger Nadeln. Gesamtausbeute 6.6 g = 93.5 % der Theorie. Das umkrystallisierte Kondensationsprodukt schmilzt bei 124—125° und löst sich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien leicht mit reingelber Farbe. Seine Alkalisalze werden durch Kohlensäure gespalten.

0.2782 g Sbst.: 0.6334 g CO₂, 0.1446 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.4300 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.1304 g Sbst.: 21.0 ccm N (17°, 735 mm). — 0.1536 g Sbst.: 25.2 ccm N (19°, 724 mm).

C₁₂H₁₃O₃N₃. Ber. C 62.34, H 5.63, N 18.18.

Gef. » 62.10, 62.18, » 5.81, 5.66, » 18.33, 18.27.

3-Methyl-4-[1-naphthylamin-azo]-5-hydroxy-isoxazol.

8 g [*α*-Naphthylamin-azo]-acetessigester und 4 g Natriumacetat wurden in 90 ccm siedendem Weingeist gelöst und dazu die kochende, wäßrige Lösung von 2.1 g Hydroxylaminchlorhydrat geschüttet. Nach kurzem beginnt die Ausscheidung braunroter Krystalle des Kondensationsproduktes. Es krystallisiert aus Alkohol in ziegelroten Blättchen, die bei 172—173° (Schiff 168—170°) schmelzen. Ausbeute 6.2 g = 88 % der Theorie.

Das »[1-Naphthylamin-azo]-isoxazol« löst sich spielend leicht in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und in Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, gut in Essigester und auch ganz ordentlich in hochsiedendem Anilin, sowie in verdünnten Laugen mit schwach orangegelber, in konzentrierter Schwefelsäure aber, im Gegensatz zu den Benzolhomologen, mit tief blauroter Farbe auf.

0.2614 g Sbst.: 0.6347 g CO₂, 0.1045 g H₂O. — 0.1126 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 723 mm).

C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. C 66.40, H 4.35, N 16.60.
Gef. » 66.22, » 4.47, » 16.71.

3-Methyl-4-[2-naphthylamin-azo]-5-hydroxy-isoxazol.

Das Präparat wird wie das stellungsisomere gewonnen aus 10 g [2-Naphthylamin-azo]-acetessigester, 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5.0 g Natriumacetat in 100 ccm Alkohol. Ausbeute 8.0 g = 90 % der Theorie. Das rot gefärbte Rohprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bräunlichgelbe, derbe Nadeln, die bei 201—202° schmelzen.

Es ist in denselben organischen Solvenzien schwieriger und reiner gelb löslich als das 1-Naphthylamin-Derivat. Auch seine Lösung in verdünnten Laugen hat einen klaren gelben Farbenton. Ganz scharf unterscheiden sich die isomeren Präparate durch die Farbe ihrer konzentriert-schwefelsauren Lösungen: jene Kombination gibt blaurote, diese rötlich orange.

0.2844 g Sbst.: 0.6901 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 27.6 ccm N (18°, 723 mm).

C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. C 66.40, H 4.35, N 16.60.
Gef. » 66.18, » 4.61, » 16.79.

Oxim des [Anthranilsäure-azo]-acetessigesters.

Bringt man 4 g Natriumacetat, 8 g [Anthranilsäure-azo]-acetessigester und 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung (80 ccm Alkohol) mit einander zur Reaktion, so erhält man 7.8 g des gelben, pulverigen Oxims. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Weingeist bei 207—208°.

Das [Anthranilsäure-azo]-acetessigester-oxim wird von Sodalaug mit gelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd nicht wieder ausgeschieden.

0.2200 g Sbst.: 0.4294 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 726 mm).

C₁₃H₁₅O₅N₃. Ber. C 53.24, H 5.12, N 14.33.
Gef. » 53.23, » 5.14, » 14.53.

3-Methyl-4-[anthranilsäure-azo]-5-hydroxy-isoxazolon.

Wenn man das feinst zerriebene [Anthranilsäure-azo]-acetessigester-oxim in möglichst wenig Eisessig löst und die Flüssigkeit am Rückflußkühler im Sieden erhält, so beginnt nach einiger Zeit

die Abscheidung des schwerer löslichen »Azo-isoxazolons«. Im Gegensatz zum Oxim krystallisiert dieses in wohl ausgebildeten, derben, gelben Blättern, die bei 232° schmelzen. Es löst sich in verdünnten Soda- und Bicarbonatlaugen auf und wird daraus durch Kohlensäure nicht ausgefällt. Ein Versuch, die Verbindung, welche eine freie Carboxylgruppe enthält, in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator zu titrieren, mißlang. Zwar wurde mehr als ein Mol Kalilauge verbraucht, bevor eine Farbenänderung auftrat, doch konnte, im Einklang mit dem Verhalten anderer heterocyclischer Phenole, ein scharfer Umschlag, der das Ende der Reaktion angezeigt hätte, nicht erkannt werden.

Die Verbindung löst sich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien nur schwierig, schlecht oder garnicht; am besten noch in siedendem Eisessig, aus dem sie dann auch für die Analyse umkrystallisiert wurde.

0.2544 g Sbst.: 0.4967 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1556 g Sbst.: 23.8 ccm N (19°, 719 mm).

C₁₁H₉O₄N₂. Ber. C 53.44, H 3.64, N 17.00.

Gef. » 53.25, » 3.76, » 16.92.

Nitrierung des [Anthransäure-azo]-acetessigesters.

Übergießt man 1 g des fein gepulverten Esters mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.37, so löst er sich im Laufe von 7—8 Minuten auf, wobei die Säure braunrot gefärbt wird. Währenddessen steigt die Temperatur von 18° auf 35°. Darüber hinaus soll sie nicht gehen. Nach weiteren 5 Minuten gießt man die Reaktionsflüssigkeit auf 150 cccm Wasser + Eis. Dabei scheidet sich ein amorpher, voluminöser Niederschlag ab. Krystallisiert man ihn aus Essigsäure um, so erhält man einen Filz feiner, gelber Nadelchen, die bei 188—189° schmelzen. Rohausbeute 0.6 g = 51% der Theorie.

Die Ausbeute läßt sich verbessern, wenn man in konzentriert-schwefelsaurer Lösung arbeitet: 7 g Ester wurden in 35 ccm englischer Säure gelöst und mit 2.7 g Salpetersäure (spez. Gewicht 1.37), bei einem Temperaturmaximum von 30°, gemischt. Dann verfährt man wie oben. Ausbeute 5.5 g = 70% der Theorie.

Der [Nitro-anthransäure-azo]-acetessigester löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigester, schwieriger in Benzol, Toluol, Xylol und Äther und nur spurenweise in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

0.1834 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 13.0 ccm N (19°, 741 mm).

C₁₃H₁₃O₇N₃. Ber. C 48.27, H 4.06, N 13.01.

Gef. » 48.18, » 4.24, » 13.09.

Das in alkoholischer Lösung aus dem [Nitro-anthranilsäure-azo]-acetessigester dargestellte Oxim schmilzt, aus Weingeist umkrystallisiert, bei 222°. Aus ihm gewannen wir kein Isoxazolon.

0.1416 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 742 mm).

C₁₃H₁₄O₇N₄. Ber. C 46.12, H 4.17, N 16.60.
Gef. » 45.92, » 4.31, » 16.62.

32. Gustav Heller und Walter Tischner: Über den Verlauf der Sandmeyerschen Reaktion.

[Mitt. aus dem Labor. für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 13. Januar 1910.)

Wie G. Heller mitgeteilt hat¹⁾, ist es gelungen, die Sandmeyersche Reaktion für die einfachsten Basen — Anilin, *p*- und *o*-Toluidin — so weit auszuarbeiten, daß quantitative Ausbeuten an einheitlichen Halogen-Kohlenwasserstoffen erreicht werden können. Es zeigte sich, daß in diesen Fällen Versuchsbedingungen vorliegen, die prinzipiell neuer Art sind, und daß man nunmehr drei verschiedene Methoden der Sandmeyerschen Reaktion zu unterscheiden hat.

Die erste, von Sandmeyer herrührende Umsetzung ist gekennzeichnet durch die Bildung von schwer löslichen Zwischenprodukten, Doppelverbindungen von Kupferhalogenür mit *syn*-Diazoverbindungen.

Die zweite Art der Reaktion ist von Gattermann angegeben, besteht in der Einwirkung von metallischem Kupfer auf Diazoniumverbindungen und ist in weiterem Umfange wirksam als die erste Umsetzung.

Bei der neuen Art des Zerfalles sind leicht lösliche Komplexsalze von Diazoniumverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen. Es ist also eine einheitliche Flüssigkeit vorhanden, und die Umsetzung kann daher naturgemäß am glattesten verlaufen. Da der Zerfall der Lösungen unter Entwicklung von Stickstoff eine allmählich vor sich gehende Reaktion ist, schien es uns von Interesse zu sein, festzustellen, welche Faktoren hierbei in erster Linie in Betracht kommen, wobei als meßbarer Teil der Reaktion das Verhältnis der abgelesenen Mengen Stickstoff zurzeit eine genaue Kontrolle des Verlaufes ermöglichte.

¹⁾ Z. Ang. 23, 389 [1910]. Siehe dort auch die Literatur.