

0.1477 g Sbst.: 0.4208 g CO<sub>2</sub>, 0.1567 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O. Ber. C 77.92, H 11.65.

Gef. » 77.70, » 11.87.

Der Schmelzpunkt des Oxims liegt bei 75°.

0.1034 g des Semicarbazons gaben 18.2 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 19.91. Gef. N 20.18.

Eine Benzylidenverbindung schmilzt bei 162°.

Die Arbeit wird von Hrn. stud. Mähner fortgesetzt.

Göttingen, Allgemeines Chemisches Laboratorium.

### 65. Carl Bülow und Arnulf Hecking:

#### Umwandlung der [Arylamin-azo]-isoxazolone in [Azo]-pyrazolone.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 2. Februar 1911.)

Im letzten Jahrzehnt haben die Pyrazolon-Farbstoffe wegen ihrer hervorragenden tinktoriellen Eigenschaften eine schnell steigende Bedeutung in der Fabrikation künstlicher, organischer Farbstoffe erlangt. Das geht ohne weiteres daraus hervor, daß im Laufe dieser Zeit auf diesem Gebiete etwa 140 D. R.-Patente erteilt wurden<sup>1)</sup>.

Wenn man von der einphasigen Tartrazin-Bildung aus 1 Mol. Dioxysäure und 2 Mol. Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure absieht, so sind es nur noch zwei Methoden, nach denen diese Farbstoffgruppe mit »phenoloidem Komponenten« gewonnen wird:

1. Man kuppelt das fertig gebildete »Pyrazolon«, d. h. das heterocyclische Phenol unter geeigneten Bedingungen mit einfachen oder komplizierteren Diazoniumsalzlösungen: Verfahren von Knorr<sup>2)</sup>. oder

2. Man stellt zunächst aus Diazoniumsalzlösungen beliebiger Art und 1.3-Ketocarbonsäureestern die [Arylamin-azo]-1.3-ketocarbonsäureester dar und kondensiert diese Produkte, welche bereits den Charakter der *o*-Oxy-azofarbstoffe besitzen<sup>3)</sup>, in sekundärer Reaktion, für sich oder in Lösung, mit Hydrazin und seinen Derivaten zu »Azopyrazolonen«. Verfahren von Bülow<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Dr. Georg Cohn, Die Pyrazolon-Farbstoffe, Stuttgart 1910.

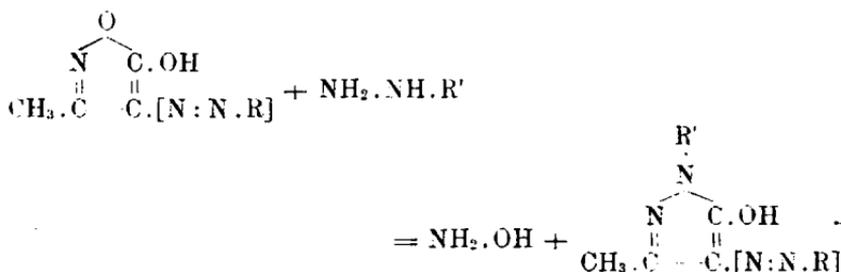
<sup>2)</sup> Ludw. Knorr, A. 238, 183, 197; Franz. Pat. 350431 v. 28. Dez. 1904.

<sup>3)</sup> Bülow, B. 32, 2638 [1899] usw. <sup>4)</sup> Bülow, B. 31, 3128 [1898].

Eine dritte Darstellungsmethode ist in der Literatur ein einziges Mal von Knorr und Reuter<sup>1)</sup> flüchtig erwähnt, so daß sie fast in Vergessenheit gekommen zu sein scheint. Als die beiden auf eine Lösung »des Phenylhydrazons von Methylketoisoxazolon in starker Essigsäure Phenylhydrazin einwirken ließen, schieden sich nach zwei Stunden die charakteristischen Krystalle des Phenylhydrazons vom Phenyl-methyl-ketopyrazolon aus«.

Unsere kürzlich publizierte Untersuchung über die [Arylamino-azo]-5-hydroxy-isoxazole<sup>2)</sup> hat uns veranlaßt, die Knorr- und Reutersche Reaktion einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Wir wandten dabei das freie Diamid, das Phenylhydrazin und Dinitro-phenylhydrazin<sup>3)</sup> an und fanden, daß die Umwandlung der »Azo-isoxazolone« in »Azo-pyrazolone« bei Anwendung äquivalenter Mengen der mit einander reagierenden Substanzen, unter denselben Versuchsbedingungen, im Verhältnis zur Stärke der angewandten Basen steht und eine Funktion der Löslichkeit des Reaktionsprodukts ist.

Die Umsetzung vollzieht sich im Sinne der Gleichung:



Als echte *o*-Hydroxy-azofarbstoffe eines heterocyclischen Phenoles (dessen intramolekulare Umwandlung in das Hydrazon eines heterocyclischen *o*-Chinons von der Hand zu weisen ist<sup>4)</sup>), besitzen die Azopyrazolone auch alle tinktoriellen Vorzüge dieser großen Gruppe; in erster Linie die auffallende und geschätzte Alkaliechtheit und alles, was mit ihr in färberischem Zusammenhang steht. Ihre übrigen Eigenschaften sind

<sup>1)</sup> Knorr und Reuter, B. **27**, 1176 [1894].

<sup>2)</sup> Bülow und Hecking, B. **44**, 238 [1911].

<sup>3)</sup> Curtius und Dedichen, J. pr. **50**, 258 [1894]; Att. Purgotti, G. **24**, I, 554—584 [1894].

<sup>4)</sup> Bülow und Haas, B. **43**, 2647 [1910]; K. Auwers, A. **378**, 210 [1910].

1. als Funktionen der zugrunde liegenden [Arylamin-azo]-Reste anzusehen und

2. abhängig von dem mit dem N<sup>1</sup> des heterocyclischen Ringes verbundenen Teil des Gesamtmoleküls.

Erörterungen ad 1 würden uns zu weit in die noch ungeschriebene Theorie der Farbnuancierungen führen. Wir wenden uns in aller Kürze zum zweiten Teil: Ist R ein rein aromatischer Rest, R' kein solcher, sondern Wasserstoff, so nimmt die Acidität des ganzen Moleküls beträchtlich zu. Es löst sich — und das muß als ein besonders charakteristisches Merkmal gerade dieser Untergruppe von Kombinationen angesehen werden — mit Leichtigkeit in sehr geringen Mengen des stark basischen Piperidins. Diese Lösungen lassen sich dann weitgehend verwässern, ohne daß Ausscheidung der gelösten Substanz stattfindet. Zusatz von Ätzlauge ändert die meist rein gelbe Farbe nicht. Die durch die Imidgruppe des heterocyclischen Phenolrestes cumulierte Acidität des Moleküls ist trotzdem in Summa nur eine geringe; denn das gelöste Salz wird durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Dabei scheidet sich das freie 3-Methyl-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazol aus.

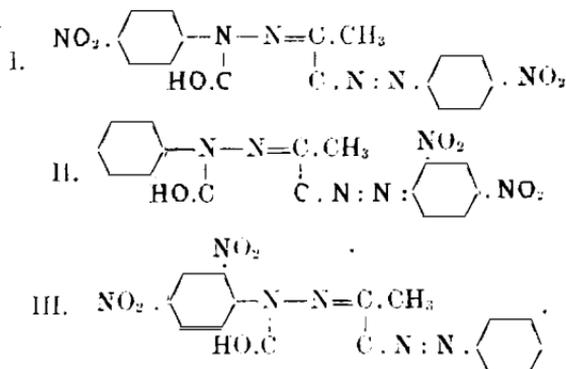
Befindet sich an Stelle des Imidwasserstoffatoms irgend ein rein aromatischer Rest, so lösen sich auch in diesem Falle die betreffenden Substanzen mit Leichtigkeit in Piperidin, indessen läßt sich die Lösung, der abgeschwächten Säurenatur des Ganzen entsprechend, nur bis zu einem gewissen Grade mit Wasser verdünnen; dann spaltet sich das Piperidinsalz hydrolytisch. Die in feinsten Form ausgeschiedenen Kombinationen gehen — im Einklang mit ihrer phenolischen Natur — wieder in Lösung, wenn Ätzalkalilauge hinzugefügt wird.

Die konzentriert-schwefelsauren Lösungen der »Monoazopyrazolon-Farbstoffe« sind rein gelb, so lange sich in ihrem Molekül nur »Benzolreste« vorfinden. Leitet sich dagegen der Arylaminrest vom  $\alpha$ -Naphthylamin und seinen Derivaten ab, so sind sie tief blaurot bis rotviolett gefärbt, vom  $\beta$ -Naphthylamin dagegen braunrot.

Unser besonderes Augenmerk richteten wir außer anderem auf die Eigenschaften stellungsisomerer Dinitrokörper. Bekannt ist das 1-[*p*-Nitrophenyl]-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol<sup>1)</sup> I. Neu gewonnen wurden: 1-Phenyl-3-methyl-4-[2',4'-dinitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol II und

<sup>1)</sup> Bülow, B. 32, 204 [1899]; 31, 3129 [1898].

1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol III.



Schon rein äußerlich sind die drei Verbindungen scharf von einander unterschieden. I.: ein unansehnlicher Filz mikroskopisch feiner Härchen. Im Gegensatz dazu II.: wunderschöne, derbe, rote Nadeln mit blauem Reflexe und III.: wohl ausgebildete, rotviolette Krystalle mit blauschimmerndem Glanz. Über die sich von ihnen ableitenden sogen. »Rubazonsäuren« sind Versuche im Gange, über welche später berichtet werden soll.

#### Experimenteller Teil.

##### 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

2 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol wurden in 30 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und 1.8 g 60-prozentige Hydrazinhydratlösung (2 Mol.) hinzugegeben. Erhitzt man dann das Reaktionsgemisch 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden, so geht die zuerst rein gelbe Farbe der Flüssigkeit in orange über. Man läßt erkalten und versetzt die Lösung vorsichtig mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung, die durch wenige Tropfen Eisessig wieder zum Verschwinden gebracht wird. Das nach 24-stündigem Stehen ausgeschiedene Kondensationsprodukt wird aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert: rotgelbe, blättrige Nadeln, die bei 199° (v. Rothenburg 197°) schmelzen. Ausbeute: 1.6 g = 80 % der Theorie.

3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol ist leicht löslich in siedendem Aceton, absolutem Alkohol, Chloroform und Essigester, etwas schwieriger in Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, wenig in Äther, schlecht in Ligroin und nur so viel in kochendem Wasser, um ihm eine schwach gelbliche Färbung zu erteilen. Seine

Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rein gelb. Im übrigen verweisen wir auf die Arbeit von Bülow und Haus<sup>1)</sup>.

0.1262 g Sbst.: 32.0 ccm N (19°, 714 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$ . Ber. N 27.78. Gef. N 27.85.

### 3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Erhitzt man 1.5 g 3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol in 10 ccm Eisessig mit 1 g 60-prozentigem Hydrazinhydrat 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, so geht die zuerst gelbe Farbe der Lösung in rotgelb über. Setzt man dann langsam Wasser hinzu, so beginnt alsbald die Abscheidung feiner, gelber Nadeln. Ausbeute: 1.2 g. Aus der Mutterlauge: 0.2 g; zusammen: 1.4 g = 92% der Theorie. Die Substanz schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 264—265°.

3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol löst sich spielend leicht in Pyridin, leicht in siedendem Aceton und absolutem Alkohol, ziemlich gut in Essigester und Eisessig, weniger in Chloroform, nur mäßig in Äther und Benzol und nicht in Ligroin. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen Ätzalkalien. Verdünnte Kalilauge nimmt die Substanz zunächst mit brauner Farbe auf; gießt man dann 50-prozentige hinzu, so wird die Flüssigkeit blaurot und läßt man sie einige Zeit stehen, so scheiden sich derbe, rotviolette Nadeln ab. Fügt man Wasser zur blauroten Lösung, so wird sie braun, und leitet man genügend Kohlensäure ein, so fällt endlich der unveränderte *o*-Azofarbstoff wieder aus. Diese Reihe der Erscheinungen ist durch die Annahme zu erklären, daß der Körper sich, gegenüber starker Kalilauge, wie eine ganz schwache zweibasische Säure verhält, deren blaurote Bisalkalisalzlösung durch verhältnismäßig geringe Mengen Wasser hydrolytisch bis zur braun gefärbten, phenolischen Monokaliumsalzsolution gespalten wird.

0.1232 g Sbst.: 0.2275 g  $\text{CO}_2$ , 0.0446 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0528 g Sbst.: 12.9 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{10}H_9O_3N_3$ . Ber. C 48.58, H 3.64, N 28.34.

Gef. » 48.40, » 3.89, » 28.48.

### 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

1 g 3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol werden in wenig heissem Eisessig gelöst. Man gibt 2 g Phenylhydrazin hinzu und kocht die Flüssigkeit 4 Stunden am Rückflußkühler. Aus ihr scheiden sich, beim geeigneten Verdünnen mit Wasser und Stehenlassen, rote Nadelchen ab, die zunächst schon bei 188° schmelzen. Ausbeute: 1.6 g = 82% der Theorie.

<sup>1)</sup> Bülow und Haas, B. 43, 2647 [1910].

Krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so erhält man ein bei 198° schmelzendes Präparat<sup>1)</sup>. Das phenolische Kaliumsalz scheidet sich aus wäßrigen, verdünnten, ätzalkalischen Lösungen auf Zusatz von konzentrierter Lauge als Filz feiner, brauner Nadeln aus<sup>2)</sup>. Ein Farbumschlag nach blaurot — wie beim homologen, nicht phenylierten Körper — kann nicht beobachtet werden. Sein Monokaliumsalz unterscheidet sich von jenem auch durch seine größere Schwerlöslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten.

0.1424 g Sbst.: 27.4 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N_5$ . Ber. N 21.68. Gef. N 21.70.

### 3-Methyl-4-[2'.4'-dinitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Als wir die gelbe Lösung von 1 g 3-Methyl-4-[dinitranilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol und 1 g 60-prozentigem Hydrazinhydrat in möglichst wenig Eisessig 3 Stunden zum Sieden unter Rückfluß erhitzten, ging die Farbe schon nach kurzer Zeit in rotgelb über. Das aus der wenig verdünnten Reaktionsflüssigkeit abgeschiedene Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert: gelblichrote, flache Krystallnadeln, die bei 277—278° schmelzen. Ausbeute: 0.89 g = 80% der Theorie.

3-Methyl-4-[2'.4'-dinitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol löst sich nicht in Ligroin, kaum in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Äther, schwer in Benzol und Chloroform, etwas besser in Essigester und Eisessig, mäßig gut in Aceton und Alkohol und ganz außerordentlich leicht in Pyridin, aus dem es durch Ligroin-Zusatz krystallinisch abgeschieden werden kann.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt den Dinitrokörper mit rein grüngelber Farbe, ganz verdünnte Kalilauge leicht, vor allem beim Erwärmen, auf. Gibt man etwas mehr Ätzalkali hinzu, so wird die Lösung bläulichrot, und durch größere Mengen endlich völlig dunkelkirschrot. Dann scheidet sich das Di-(?)-Kaliumsalz in braunblauen Flocken ab. Verdünnt man wieder, so verläuft der Prozeß rückwärts. Überschüssige Kohlensäure scheidet auch dieses Azophenol völlig aus.

0.2856 g Sbst.: 0.4293 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1334 g Sbst.: 33.4 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{10}H_8O_5N_6$ . Ber. C 41.10, H 2.74, N 28.76.

Gef. » 41.00, » 2.97, » 28.58.

### 1-Phenyl-3-methyl-4-[2'.4'-dinitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Gibt man zur siedenden, gelben, eisessigsauren Lösung von 3-Methyl-4-[2'.4'-dinitranilin-azo]-5-hydroxy-isoxazol 1.3 g Phenylhydrazin, so geht die

<sup>1)</sup> Bülow, B. 31, 3128 [1898]: Bouveault und Wahl, C. r. 139, 135. C. 1904, II, 588.

<sup>2)</sup> C. Bülow, B. 32, 209 [1899].

Farbe sehr schnell in dunkelrot über, und schon nach kurzer Zeit beginnt aus der am Rückflußkühler kochenden Flüssigkeit die Abscheidung des krystallinischen Kondensationsproduktes in schönen, violettroten Nadeln. Nach dem Erkalten werden sie abgenutscht und mit Eisessig, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Das so gereinigte Präparat, welches in den gebräuchlichen Solvenzien organischer Körper kaum oder nicht löslich ist, kann direkt für die Analyse verwandt werden. Selbst von siedendem Pyridin — dem eigentlichen Lösungsmittel schwer löslicher »o-Azo-pyrazolone« — wird es nur in untergeordneten Mengen aufgenommen. Fügt man dann aber etwa das gleiche Quantum Wasser und nun wenige Tropfen Kalilauge hinzu, so erhält man eine intensiv gefärbte blaurote Lösung, die beim weiteren Verdünnen allerdings trübe und schmutzig braun wird. Noch charakteristischer ist sein Verhalten gegen das viel basischere Piperidin. In ihm löst es sich spielend leicht mit tief fuchsinroter Farbe auf, und nun kann man, ohne daß sich Substanz ausscheidet, oder daß sich der Farbenton ändert, relativ viel Wasser hinzufügen. Erst später, nach sehr starker Verdünnung, tritt Trübung ein, die durch Kalizusatz nicht gehoben wird. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist gelb. Der Schmelzpunkt des 1-Phenyl-3-methyl-4-[2'.4'-dinitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols liegt über 300°.

0.2682 g Sbst.: 0.5124 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O. — 0.1844 g Sbst.: 0.3519 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O. — 0.1863 g Sbst.: 36.9 ccm N (17°, 739 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 52.17, H 3.26, N 22.83.  
Gef. » 52.05, 52.11, » 3.53, 3.41, » 22.67.

### 1-[2'.4'-Dinitrophenyl]-3-methyl-4-{anilin-azo}-5-hydroxy-pyrazol.

3 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-isoxazolone, gelöst in 15 ccm Eisessig, wurden versetzt mit einer heiß gesättigten, essigsäuren Lösung von 3 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin. Nach längerem Kochen beginnt die Abscheidung des neuen Pyrazolderivats, wobei die Flüssigkeit heftig »stößt«. Man wirft deswegen am besten einen aufgerollten Platindraht in die Flüssigkeit. Nach 24-stündigem Sieden nutschts man das Kondensationsprodukt ab und wäscht es, da es in kaltem Eisessig, Alkohol und Äther sehr schwer löslich ist, nach einander mit diesen Mitteln aus. Ausbeute nur 0.2 g.

Das in kleinen, derben, schmutzig-violettroten Nadeln krystallisierte Präparat erwies sich als völlig identisch mit einem Körper, den wir durch Verkuppeln von [Anilin-azo]-acetessigester mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin unter Abspaltung von Wasser und Alkohol erhielten.

1-{2',4'-Dinitrophenyl}-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol schmilzt bei 216—217°. Es ist sehr schlecht löslich in Äther, etwas besser in Alkohol, mäßig gut in Aceton, ziemlich gut in Essigester, relativ leicht in Benzol und Chloroform und sehr leicht in Pyridin, im scharfen Gegensatz zu seinem vorstehend beschriebenen Dinitro-Isomeren. Versetzt man diese orangefarbige Lösung mit etwas Wasser und dann mit wenig Kalilauge, so schlägt die Farbe der Lösung sofort nach rotviolett um. Eine ebenso gefärbte Lösung entsteht, wenn man das Präparat mit Piperidin übergießt. Verdünnt man sie mit Wasser, so schlägt die Farbe nach braungelb um, Alkalizusatz regeneriert dann die erstere. Trotzdem ist die Substanz in heißer, verdünnter und in 10-prozentiger Kalilauge für sich allein völlig unlöslich, während das Isomere unter denselben Bedingungen, wenigstens spurenweise, in Lösung geht. Der Eintritt der 2,4-Dinitrophenylgruppe in das 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol-Molekül hat die leichte Alkalilöslichkeit also völlig aufgehoben. Konzentriertes Ammoniak und Methylamin wirken nicht auf den Körper ein. Seine Lösung in reiner Schwefelsäure ist grünlichgelb.

0.0832 g Sbst: 16.7 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{15}H_{12}O_5N_6$ . Ber. N 22.85. Gef. N 22.66.

Während die beiden neuen Dinitroderivate, in denen die beiden  $NO_2$ -Gruppen an je einem Phenylkern sitzen, violett- oder bräunlichrote Krystalle bilden, ist im scharfen Gegensatz dazu das dritte der theoretisch möglichen Isomeren gelborange. Im 1-{4'-Nitranilin}-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol sind die  $NO_2$ -Reste auf beide Phenyle verteilt. Auch dieses, sonst so schwer lösliche Präparat<sup>1)</sup> wird von erwärmten Piperidin spielend leicht aufgenommen, indessen nur mit orangeroter Farbe. Sie verändert sich beim Zusatz von Alkali nicht. Man kann das Gemisch bei Gegenwart von etwas Alkohol nunmehr mit Wasser stark verdünnen, ohne daß sich die Substanz ausscheidet, was auf eine chemische Bindung des Dinitrokörpers mit Piperidin schließen läßt. Diese besonderen Verhältnisse sollen noch genauer untersucht werden.

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

Wir ließen 1.2 g 60-prozentiger Hydrazinhydratlösung auf 1.5 g 3-Methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-hydroxy-isoxazol einwirken. Nach vierstündigem Kochen schieden sich aus der erkalteten, schwach verdünnten Reaktionsflüssigkeit braunrote Krystalle ab. Ausbeute 1.2 g = 80% der Theorie. Sie schmelzen umkrystallisiert bei 223—221°: kleine, rhombische, aggregierte, rotgelbe Blättchen.

<sup>1)</sup> Knorr, A. **238**, 184; Bülow, B. **31**, 3129 [1898]; **32**, 205 [1899].

Das [*o*-Toluidin-azo]-pyrazol löst sich kaum in Ligroin, ziemlich schwer in Äther, etwas besser in Benzol, leichter in Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Essigester und siedendem Eisessig und besonders leicht in Pyridin und Piperidin, in allen Fällen mit rein gelber Farbe. Die letztgenannte Lösung kann mit Wasser beliebig stark verdünnt werden, ohne daß sich Pyrazolon abscheidet. Verdünntes Alkali nimmt die Verbindung gleichfalls mit gelber Farbe auf, überschüssige Kohlensäure scheidet sie wieder unverändert aus.

0.2196 g Sbst.: 0.4902 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O. — 0.1532 g Sbst.: 35.4 ccm N (19°, 729 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 61.04, H 5.59, N 25.97.

Gef. » 60.92, » 5.88, » 25.91.

Das mit dem Vorstehenden isomere 3-Methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurde trotz 6-stündigen Kochens der Reaktionsflüssigkeit in nur 65-prozentiger Ausbeute erhalten. Es schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 195—196°: schöne, derbe, schillerndglänzende, orangefarbene Nadeln. Sie sind, ganz allgemein, in den entsprechenden Solvenzien gleichfarbig, indessen nicht unerheblich leichter löslich als das *ortho*-Derivat.

0.1722 g Sbst.: 0.3856 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.0942 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 729 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 61.04, H 5.59, N 25.97.

Gef. » 60.99, » 5.92, » 26.07.

### 1-Phenyl-3-methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Fügt man zu der kochenden, gelben Lösung von 1.5 g 3-Methyl-4-[*o*-toluidin-azo]-5-hydroxy-isoxazol in 9 ccm Eisessig 1.5 g Phenylhydrazin, so wird sie alsbald tiefrot. Nach 6-stündigem Sieden am Rückflußkühler verdünnt man mit nur soviel Wasser, bis keine dauernde Trübung bestehen bleibt. Beim Erkalten scheidet sich das Pyrazolon in gelbroten Krystallnadeln ab. Ausbeute 1.3 g = 65% der Theorie. Es schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 181—182°. Zum gleichen Präparat gelangt man nach dem Verfahren des D. R.-P. 153861<sup>1)</sup> durch Kombination der Diazoverbindung des *o*-Toluidins mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Der Azokörper löst sich schwierig in Äther, etwas besser in Aceton und absolutem Alkohol, gut in Essigester und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform und Benzol und ganz besonders in Pyridin, desgleichen in Piperidin. Verdünnt man die letztgenannte Lösung mit Wasser, so tritt Substanzausscheidung ein im scharfen Gegensatz zur nicht phenylierten Substanz. Bemerkenswert ist auch die Tatsache,

<sup>1)</sup> D. R.-P. 153861; C. 1904, II, 680.

daß sich unsere *o*-Toluidin-Kombination in erwärmter, verdünnter Kalilauge nur spärlichst auflöst.

0.1324 g Sbst.: 0.3400 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst.: 24.4 ccm N (20°, 729 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 69.86, H 5.48, N 19.18.

Gef. » 70.03, » 5.76, » 19.09.

In ebenso mäßiger Ausbeute (52 % der Theorie) erhält man aus dem entsprechenden »Isoxazol« das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol. Es krystallisiert aus Alkohol in roten Nadeln, die bei 137° schmelzen. Denselben Körper erhielt Lapworth<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-menthylester in eisessigsaurer Lösung. In seinem Verhalten gegen gebräuchliche organische Solvenzien, gegen Pyridin und Piperidin ähnelt er stark dem isomeren *o*-Toluidin-Derivat, weicht aber von ihm insofern auffallend ab, als seine Löslichkeit in erwärmter, verdünnter Alkalilauge erheblich größer ist.

0.2082 g Sbst.: 0.5322 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 720 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 69.86, H 5.48, N 19.18.

Gef. » 69.71, » 5.71, » 19.27.

Das dem 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazolisomere 1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-pyrazolon hat Sprague in scharlachroten Krystallen vom Schmp. 187° erhalten<sup>2)</sup>.

### 3-Methyl-4-[*m*-xylylidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Kocht man 3 g 3-Methyl-4-[*m*-xylylidin-azo]-5-hydroxy-isoxazol mit 2 g 60-proz. Hydrazinhydrat und 10 ccm Eisessig 2½ Stunden am Rückflußkühler und verdünnt dann in geeigneter Weise mit Wasser, so erhält man 2.7 g des neuen Azopyrazolons = 90 % der Theorie.

Das aus Essigsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisierte Präparat bildet haarfeine, seidenglänzend verfilzte, orange Nadeln vom Schmp. 190–191°. Es löst sich nur schwierig in Ligroin, recht gut in Äther, besser in Essigester, verhältnismäßig leicht in Benzol, Aceton und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, besonders aber in Pyridin und Piperidin; in allen Fällen mit gelber Farbe. Letztgenannte Lösung kann man mit Wasser verdünnen, ohne daß Substanzausscheidung erfolgt. Nachträglicher Zusatz von verdünnter Lauge ruft keinen Farbumschlag hervor. Die konzentriert-schwefelsaure Solution ist intensiv gelb.

<sup>1)</sup> Lapworth, Soc. 83, 1124.

<sup>2)</sup> Soc. 59, 341 [1891].

0.1844 g Sbst.: 0.4218 g CO<sub>2</sub>, 0.1047 g H<sub>2</sub>O. — 0.0947 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 735 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 62.54, H 6.12, N 24.38.  
Gef. » 62.38, » 6.35, » 24.37.

### 1-Phenyl-3-methyl-4-[*m*-xylylidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Die Umwandlung des »Isoxazolons« mittels Phenylhydrazin in »Phenyl-pyrazolon« vollzieht sich viel träger als im vorhergehenden Falle. Man muß schon länger als 5 Stunden kochen, um 77 % der theoretischen Ausbeute zu bekommen. Krystallisiert man das Rohprodukt aus konzentrierten, absolut-alkoholischen Lösungen um, so erhält man glänzende, gelblichrote, rhombisch-lineale, gruppierte Blätter, aus verdünnterem Weingeist meist orange, feine Nadeln. Beide Präparate besitzen den gleichen Schmp. 167°.

1-Phenyl-3-methyl-4-[*m*-xylylidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol löst sich mäßig gut in Äther und Ligroin, besser in Aceton und Alkohol, sehr leicht in Benzol, Chloroform, Essigester, Schwefelkohlenstoff, außerordentlich leicht in Pyridin und Piperidin. Verdünnt man die letztgenannte Lösung vorsichtig mit Wasser, so scheidet sich die gelöste Substanz in orangen Nadeln ab: Gegensatz zum nicht phenylierten Pyrazol. Auch in heißem, verdünntem Alkali ist es viel schwerer löslich als dieses.

0.1458 g Sbst.: 0.3776 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O. — 0.0844 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 739 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 70.59, H 5.88, N 18.30.  
Gef. » 70.64, » 6.03, » 18.46.

Das von Sprague<sup>1)</sup> auf völlig anderem Wege erhaltene, stellungsisomere 1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-pyrazolon, dessen zwei Methylgruppen nicht, wie hier, an einem Benzolkern hängen, sondern auf beide gleichförmig verteilt sind, ist ähnlich gefärbt, schmilzt aber bei 216—217°.

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

1.8 g des 3-Methyl-4-[1-naphthylamin-azo]-isoxazolons wurden in Eisessiglösung mit 1.5 g 60-prozentigem Hydrazinhydrat sechs Stunden lang gekocht. Die ursprünglich gelbe Lösung wird währenddessen braunrot. Das auf übliche Weise abgeschiedene Azopyrazolon, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet orangerote, lineale Blättchen. Ausbeute 1.5 g = 83 % der Theorie. Schmp. 247°. Es löst sich kaum in Ligroin, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, schwierig in Äther

<sup>1)</sup> Sprague, Soc. 59, 340 [1891].

besser in Benzol, ziemlich gut in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester und sehr leicht in Pyridin und Piperidin. Die Lösungen sind alle gelb. Letztgenannte kann man auch in diesem Falle — wie die in verdünnter Kalilauge — stark verwässern, ohne daß Substanzausscheidung stattfindet. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt, bemerkenswerterweise, im Gegensatz zu allen vorstehend beschriebenen Verbindungen die Naphthylamin-Kombination mit rotvioletter Farbe auf.

0.2230 g Sbst.: 0.5462 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O. — 0.2018 g Sbst.: 40.4 ccm N (19°, 724 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 66.60, H 4.79, N 22.26.

Gef. » 66.80, » 5.07, » 22.30.

Verwendet man zur Umsetzung an Stelle des Hydrazins die äquivalente Menge Phenylhydrazin, so gewinnt man in 83 % der Theorie das homologe 1-Phenyl-3-methyl-4-[1-naphthylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazol. Es schmilzt, aus einer Mischung von Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, bei 202—203°. Schöne, glänzende, gelblichrote Nadeln, die sich kaum in Ligroin, mäßig gut in Aceton und Alkohol, etwas besser in Essigester, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff und sehr leicht schon in kaltem Chloroform, desgleichen in heißem Pyridin und Piperidin löser. Versetzt man die letzte Lösung mit Wasser, so wird bald Substanz ausgeschieden. Nach starkem Verdünnen muß man relativ viel 10-prozentige Kalilauge hinzufügen, um den Azokörper wieder in Lösung zu bringen. Seine frisch hergestellte, konzentriert-schwefelsaure Solution erscheint um eine kleine Nuance bläulichiger rotviolett, als die des nicht phenylierten Produktes.

0.3108 g Sbst.: 0.8344 g CO<sub>2</sub>, 0.1430 g H<sub>2</sub>O. — 0.1765 g Sbst.: 26.7 ccm N (19°, 734 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 73.18, H 4.88, N 17.08.

Gef. » 73.22, » 5.15, » 17.08.

Das aus dem 3-Methyl-4-[2-naphthylamin-azo]-4-hydroxy-isoxazol mittels größeren Hydrazinhydrat-Überschusses und 10-stündigen Kochens gewonnene 3-Methyl-4-[2'-naphthylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazol bildet als Rohprodukt ein rotes, krystallinisches Pulver, welches nach dem Reinigen hellere Farbe annimmt und bei 238—239° schmilzt. Die Verbindung löst sich mit gelber Farbe mäßig gut in Benzol und Schwefelkohlenstoff, besser in Aceton, Chloroform und Essigester, leicht in Paraldehyd, sehr leicht in Pyridin und in geringen Mengen von Piperidin. Letzteres kann man stark verwässern, ohne daß sich Substanz abscheidet. Das geschieht indessen, wenn man nun überschüssige Kohlensäure einleitet. Der Azokörper fällt dann in gelben amorphen Flocken aus.

0.1606 g Sbst.: 0.3916 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.1270 g Sbst.: 24.6 ccm N (15°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 66.60, H 4.79, N 22.26.

Gef. » 66.50, » 4.79, » 22.35.

Das durch 26-stündiges Kochen der Reaktionsflüssigkeit, im übrigen aber entsprechend hergestellte 1-Phenyl-3-methyl-4-[2'-naphthylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazol bildet kleine, derbere Nadeln, die bei 186—187° schmelzen. Es unterscheidet sich vom vorhergehenden, nicht phenylierten Präparat dadurch, daß seine gelbe Lösung in Piperidin bei stärkerer Verdünnung mit Wasser milchig trübe wird. Fügt man dann genügend Lauge hinzu, so erhält man wieder eine klare Solution. Beide [2-Naphthylamin-azo]-Kombinationen lösen sich mit rötlich-brauner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1780 g Sbst.: 0.4755 g CO<sub>2</sub>, 0.0824 g H<sub>2</sub>O. — 0.1646 g Sbst.: 24.4 ccm N (15°, 740 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 73.18, H 4.88, N 17.08.

Gef. » 72.86, » 5.18, » 17.11.

Einfacher und rascher erfolgt in diesem Falle die Umwandlung des Isoxazolons in das Pyrazolon, wenn man das erstere direkt mit der doppelten Gewichtsmenge Phenylhydrazin erwärmt, bis die schnell einsetzende Reaktion beendet ist. Das überschüssige Phenylhydrazin entfernt man durch 50-prozentige Essigsäure und krystallisiert den Rückstand unter Zugabe von Tierkohle aus Eisessig um.

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

Kocht man die Eisessiglösung von 3 g [Anthranilsäure-azo]-acetessigester-oxim (Bülow und Hecking, l. c. S. 248) und 1.5 g 60-prozentigem Diamidhydrat fünf Stunden, so beginnt bereits nach kürzerer Zeit die Abscheidung des Reaktionsproduktes. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es mikroskopisch kleine, gruppierte, rautenförmige, bräunlich-gelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt über 280° liegt. Ausbeute 77 % der Theorie.

Das Präparat löst sich leicht mit rein gelber Farbe in »Bicarbonat«, nur schwierig in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, gut in Pyridin. Die mit etwas Alkohol versetzte, dann mit viel Wasser verdünnte Lösung bleibt klar.

0.1808 g Sbst.: 0.3541 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.1340 g Sbst.: 27.4 ccm N (17°, 720 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.66, H 4.07, N 22.77.

Gef. » 53.42, » 4.32, » 22.80.

1-Phenyl-3-methyl-4-[anthranilsäure-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurde auf analoge Weise aus dem »Azooxim« und Phenyl-

hydrazin gewonnen. Das aus Eisessig umkrystallisierte Rohprodukt bildet besonders schöne, orangerote, derbe Nadeln mit blauem Oberflächenreflex. Sie schmelzen bei 269–270°, lösen sich schwer in Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, leicht in Paraldehyd, noch besser in Pyridin und auch in »Bicarbonat«-Lauge. Aus der gelben, verwässerten Piperidin-Lösung wird das »Pyrazolon« durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt.

0.2672 g Sbst.: 0.6182 g CO<sub>2</sub>, 0.1104 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 63.36, H 4.32, N 17.39.

Gef. » 63.10, » 4.62, » 17.42.

### 1-Phenyl-3-methyl-4-[nitro-anthranilsäure-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Man löst 1.7 g [Nitro-anthranilsäure-azo]-acetessigester in 200 ccm (!) siedendem Eisessig und fügt dann 1 g Phenylhydrazin hinzu. Sofort färbt sich die Lösung rotbraun, und nach kurzem Stehen beginnt die Ausscheidung rotvioletter Nadeln mit blauem, glänzendem Reflex. Das sofort analysenreine Präparat schmilzt über 285°. Es ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien nicht oder nur schwierig löslich. In verdünntem Piperidin löst es sich mit blutroter Farbe, ebenso in warmer 1-prozentiger Sodalaug, woraus es aber trotz der Carboxylgruppe durch Kohlensäure abgeschieden wird.

0.2295 g Sbst.: 0.4685 g CO<sub>2</sub>, 0.0727 g H<sub>2</sub>O. — 0.1596 g Sbst.: 27.2 ccm N (20°, 730 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 55.54, H 3.57, N 19.11.

Gef. » 55.68, » 3.54, » 19.07.

### 66. M. Scholtz: Über die Asymmetrie des Systems Na<sub>2</sub> b c d.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald, pharmaz. Abteilung.]

(Eingegangen am 13. Februar 1910.)

Vor einigen Monaten beschrieb ich einen Fall von Stereoisomerie, der durch die Asymmetrie des Systems Na<sub>2</sub> b c d hervorgerufen wird<sup>1)</sup>. Es handelte sich um das *o*-Xylylen-[ $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -phenyl-piperidinium]-bromid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3)-CH_2 \\ CH(C_6H_5)-CH_2 \end{array} \right\rangle CH_2$ , das durch

Br

Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenyl-piperidin ent-

<sup>1)</sup> B. 43, 2121 [1910].