

lichen Regulus von silberweißer Farbe, der jedoch an der Luft nach längerem Liegen dunkel wurde. Die kritische Temperatur des Ferromagnetismus wurde bestimmt, wie beim Antimonid beschrieben ist (380°). Die chemischen Eigenschaften bezüglich des Erhitzens an der Luft und der Löslichkeit in Säuren entsprechen denen des Antimonids.

371. Carl Bülow und Herm. Göller:

Über [Arylamin-azo]-acetondicarbonensäureester und deren stellungsisomere Kondensationsprodukte mit Hydrazinen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Vor 20 Jahren haben v. Pechmann und Jenisch¹⁾ Diazobenzol auf Aceton-dicarbonensäure einwirken lassen und dabei, unter Abspaltung der beiden Carboxylgruppen, einen Körper erhalten, dem sie den Namen »Dibenzol-azoacetone« und die Formel $[C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot [N:N \cdot C_6H_5]]$ geben. Als später v. Pechmann und Vanino²⁾ dieselbe Substanz genauer untersuchten, fanden sie, daß sich die Verbindung acetylieren läßt. Deshalb sei die Azoformel zu verwerfen und zu ersetzen durch den Ausdruck $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N]:CH \cdot CO \cdot CH:[N \cdot NH \cdot C_6H_5]$. Aus der Ketodicarbonensäure bilde sich also auf diesem Wege das Dihydrazon des Mesoxalaldehyds.

10 Jahre später übertrugen Bülow und Höpfner³⁾ die Kupplungsreaktion auf den Aceton-dicarbonensäureester. Sie entdeckten, daß sein Zusammenschluß mit Diazoniumsalzen in monomolekularen Mengen und ohne irgend welche Aufspaltung des aliphatischen Komponenten erfolgt. Es entstehen auf diesem Wege Repräsentanten einer neuen Ordnung von Verbindungen, die wir als [Arylamin-azo]-aceton-dicarbonensäureester von der Zusammensetzung:



anzusehen haben.

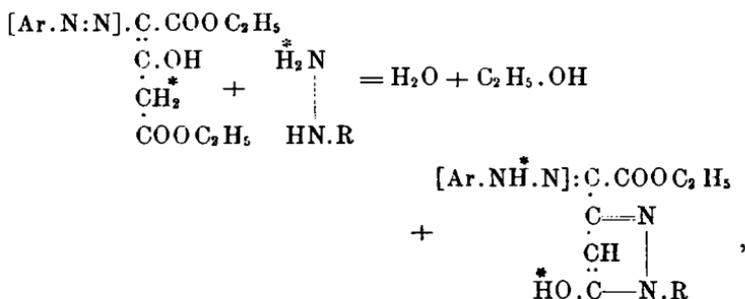
Von den beiden Carbäthoxygruppen ist die von dem Azorest entferntest sitzende die labilere; denn sie wird schon durch Kochen mit destilliertem Wasser abgespalten. Dadurch erhält man die bekannten [Arylamin-azo]-acetessigester-Kombinationen. Im Einklang

¹⁾ v. Pechmann und Jenisch, B. 24, 3255 [1891].

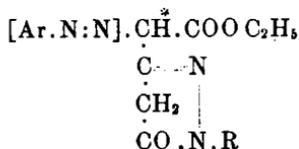
²⁾ v. Pechmann und Vanino, B. 25, 3190 [1892].

³⁾ Bülow und Höpfner, B. 34, 71 [1901].

mit dieser Tatsache steht die Kondensationsreaktion des [Arylamin-azo]-aceton-dicarbon säureesters mit Hydrazin und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung: Aus dem aromatisch-aliphatischen Ortho-oxyazofarbstoff und der erstgenannten Base bilden sich im Sinne der Gleichung:



d. h. unter Austritt von Wasser und Alkohol und gleichzeitiger Verschiebung von Wasserstoffatomen: 3-[Glyoxylsäureester-arylhydrazon]-5-hydroxy-pyrazolone. Die bei diesem Prozeß intermediär entstehende Azoverbindung:

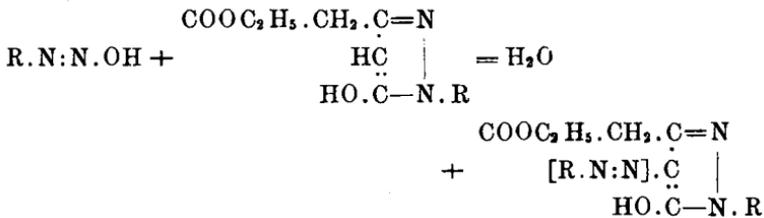


lagert sich dabei folgendermaßen um: Weil das aktive, am α -Kohlenstoffatom des aliphatischen Restes hängende Wasserstoffatom * an keinen benachbarten Carbonylsauerstoff wandern kann, so wird — gleichwie aus Diazobenzol und Malonsäureester Mesoxalsäureester-phenylhydrazon entsteht — der [Arylamin-azo]-essigester-Rest zur Glyoxylsäureester-[aryl-hydrazon]-Gruppe: $[\text{Ar. NH.N}]:\overset{*}{\text{C}}.\text{COO C}_2\text{H}_5$; denn die der Formel entsprechenden Phenyl- und *o*-Alkylphenylverbindungen geben in konzentriert-schwefelsaurer Lösung, nach Zusatz von Eisenchlorid — ganz wie die gleichartigen Mesoxalsäureester-phenylhydrazone — in ausgezeichneter Weise die Bülowische Reaktion.

Außerdem lösen sich die Kondensationsprodukte mit Leichtigkeit in schwachen Ätzlauge und in verwässertem Piperidin und werden daraus durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure gefällt. Das deutet auf den phenolischen Charakter des heterocyclischen Ringes. Demnach ist auch hier, unter Berücksichtigung der Arbeiten von

Michaelis, Auwers¹⁾ und Bülow²⁾, Wanderung des γ -Wasserstoffatoms zum benachbarten Sauerstoff anzunehmen. Das Endprodukt der Reaktion zwischen [Arylamin-azo]-acetondicarbonsäureester und Hydrazinen sind also 3-[Glyoxylsäureester-arylhydrazon]-5-hydroxy-pyrazole, in denen das Imidwasserstoffatom des Heteroringes durch Kohlenwasserstoff-, eventuell auch durch Acylreste — wie eine in Gang befindliche Untersuchung erweisen soll — ersetzt werden kann. Außerdem aber ist noch das Wasserstoffatom des Kohlenstoffes 4 bemerkenswert reaktionsfähig.

Mit den 3-[Glyoxylsäureester-arylhydrazon]-5-hydroxy-pyrazolen sind die 3-Essigsäureester-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazole stellungsisomer. Wir gelangten zu ihnen auf anderem Wege als Bülow und Höpfner³⁾, indem wir von dem bekannten α -1-Phenyl-3-essigester-5-pyrazolon⁴⁾ und dem β -3-Essigsäureester-5-pyrazolon⁵⁾ ausgingen und diese Verbindungen, welche wir als heterocyclische Phenole auffassen, mit Diazoniumsalzen der Gleichung:



gemäß zu heterocyclischen α -Oxyazofarbstoffen, den 1-(Aryl)-3-essigester-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazolen, zusammenlegten.

Ihre Konstitution bewiesen wir, wie jene Forscher, einwandfrei dadurch, daß wir sie zuerst durch Verseifung in die entsprechenden 1-(Aryl)-4-[arylamin-azo]-5-hydroxy-pyrazol-3-essigsäuren überführten. Aus ihnen läßt sich dann durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlendioxyd abspalten. Die auf diese Weise entstehenden Produkte sind identisch mit den aus [Arylamin-azo]-acetessigester und Hydrazinen gewonnenen β -3-Methyl-4-

¹⁾ K. Auwers, A. 378, 210 [1910].

²⁾ Bülow und Haas, B. 43, 2647 [1910]; Bülow und Hecking, B. 44, 468 [1911].

³⁾ Bülow und Höpfner, B. 34, 84 [1901].

⁴⁾ v. Pechmann, A. 261, 170 [1891].

⁵⁾ Curtius und Kufferath, J. pr. [2] 64, 338 [1901].

[arylamin-azo]-5-pyrazolonen«. Daraus folgt direkt, daß bei dieser Reaktion die Diazoniumgruppe in den »Pyrazolonkern« eingreift und indirekt, daß in den isomeren gelben Körpern der Hydrazorest an der aliphatischen Seitenkette hängt.

Experimenteller Teil.

[Anilin-azo]-acetondicarbon säure-diäthylester.

Läßt man langsam die aus 4.65 g Anilin, 25 ccm Salzsäure und 3.5 g Natriumnitrit hergestellte Phenyl diazoniumchloridlösung einlaufen in das stark abgekühlte Gemisch von 11 g Aceton-dicarbon säureester¹⁾ und 34 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol plus 60 g Wasser, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung des Kombinationsprodukts in Form eines dunkelroten Öls. Gießt man dann die Reaktionsflüssigkeit — damit noch Alkohol verdunsten kann — in einen offenen Scheidetrichter und läßt sie bei Sommertemperatur drei Tage lang stehen, so kann man die ölig abgeschiedene Azokombination leicht von der verdünnt alkoholisch-essigsäuren Mutterlauge trennen. Zur Reinigung nimmt man das Präparat in Äther auf, trocknet die ätherische Lösung mittels entwässertem Natriumsulfat und verjagt das Lösungsmittel auf dem Dampfbade. Den hinterbleibenden Rest läßt man im scharf evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Der Rückstand erstarrt nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse, die man auf Tonteller streicht. Ausbeute 13.1 g = 86 % der Theorie. Zur Reinigung für die Analyse wird der rohe [Anilin-azo]-acetondicarbon säureester aus geeignet verdünntem Alkohol, besser noch aus Ligroin (2:100), umkrystallisiert, wobei man mit einer kleinen Menge des obigen ersten Präparats impft.

Der Ester schmilzt bei 48.5°, bildet große, gelbe, durchscheinende Krystalle, löst sich leicht in fast allen gebräuchlichen, organischen Solvenzien, schwieriger in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Von kalter, verdünnter Natronlauge wird er langsam aufgenommen und aus der filtrierten, gelben Lösung durch Einleiten von Kohlensäure, zunächst in ölig er Form, wieder ausgeschieden.

0.1305 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1365 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 739 mm).

C₁₅ H₁₈ O₅ N₂ (306). Ber. C 58.82, H 5.88, N 9.15.
Gef. » 58.60, » 6.01, » 9.15.

¹⁾ Verbesserte Vorschrift für die Darstellung des Acetondicarbon säureesters: Hermann Göller, Inaug.-Dissert., Tübingen 1910.

[*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester.

Man kuppelt nach bekannter Methode die aus 5.35 g reinstem *o*-Toluidin mittels 25 ccm Salzsäure und 3.5 g Natriumnitrit hergestellte Diazoniumsalzlösung mit 11 g Acetondicarbonsäure-ester, gelöst in einer Mischung von 250 ccm Alkohol, 34 g Natriumacetat und 60 ccm Wasser. Sollte dabei zum Schluß eine milchige Trübung eintreten, so ist sie sofort durch Alkoholzusatz aufzuheben. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich schnell intensiv gelb; dann beginnt die Abscheidung des Kombinationsproduktes in feinen, gelben Nadeln.

Man nupst sie ab und wäscht sie, zur Entfernung anorganischer Salze, zuerst mit 50-proz. Alkohol, dann mit Wasser. Das Präparat wird im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 15 g = 94 % der Theorie.

Der aus verdünntem Spiritus umkrystallisierte [*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäureester schmilzt, langsam erhitzt, bei 80—85° und zersetzt sich bei 195°. Er bildet kurze, derbe, kanariengelbe Prismen, die sich in den meist-gebräuchlichen, organischen Solvenzien leicht lösen, schwieriger nur in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

0.1650 g Sbst.: 0.8615 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 10.75 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₆H₂₀O₅N₂. Ber. C 60.00, H 6.30, N 8.70.

Gef. » 59.75, » 6.34, » 8.96.

[*p*-Toluidin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester bildet sich mut. mut. wie das stellungisomere Orthoderivat. Das sich ausscheidende »Rohprodukt« ist analysenrein. Ausbeute 14.3 g = 90% der Theorie. Wird es aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man citronengelbe, aus Eisessig mehr orange gefärbte, derbe, prismatische Nadeln. Beide schmelzen bei 81—81.5° und verhalten sich gegen Lösungsmittel wie der *o*-Toluidin-azo-ester.

Analyse: a) des »Rohproduktes«: 0.1893 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — b) des gelborangen Präparates: 0.1416 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — c) des citronengelben Körpers: 0.1195 g Sbst.: 0.2640 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 734 mm).

C₁₆H₂₀O₅N₂. Ber. C 60.00, H 6.30, N 8.70.

Gef. » 59.67, 60.09, 60.25, » 6.43, 6.60, 6.60, » 8.95.

[*m*-Xylidin-azo]-acetondicarbonsäure-diäthylester, aus verdünntem Weingeist umkrystallisiert, schmilzt bei 71—72°. Er löst sich in den gebräuchlichen, organischen Solvenzien leicht auf, etwas schwieriger in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Aus den verdünnt-alkalischen und piperidinigen Lösungen fällt Kohlensäure die acide Kombination unverändert aus.

0.1730 g Sbst.: 0.3825 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1595 g Sbst.: 12 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{17}H_{22}O_5N_2$. Ber. C 61.07, H 6.63, N 8.40.
Gef. » 60.30, » 6.59, » 8.51.

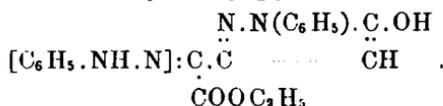
[Anthraniisäure-azo]-acetondicarbonisäure-diäthylester.

Aus 7.85 g Anthranilsäure und 11 g Acetondicarbonisäureester erhält man nur 12.3 g des Kupplungsprodukts = 70% der Theorie. Umkrystallisiert aus Alkohol, bildet es gelblich-weiße Büschel feiner Nadeln, die ohne Zersetzung bei 145—146° schmelzen, sich leicht in Aceton und Eisessig, nicht so gut in Chloroform, schlechter in Äther und wenig in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff lösen. Die hellgelben Solutionen sind insgesamt farbschwach.

0.1052 g Sbst.: 0.2110 g CO_2 , 0.0532 g H_2O . — 0.1485 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{16}H_{15}O_7N_2$. Ber. C 54.80, H 5.40, N 8.00.
Gef. » 55.20, » 5.60, » 8.30.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-
5-hydroxy-pyrazol,



Versetzt man die kalte Lösung von 4 g [Anilin-azo]-acetondicarbonisäure-ester in 25 ccm Eisessig mit 1.4 g Phenylhydrazin, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung rasch tief orangerot. Im Laufe eines halben Tages fällt das gelbe, krystallinische 5-Oxy-pyrazol aus. Es wird abgenutscht, mit verdünntem Eisessig gewaschen und im Exsiccator über Ätzalkali getrocknet. Das Filtrat setzt nach längerem Stehenlassen nochmals gewisse Mengen desselben allerdings etwas tiefer gefärbten Körpers ab. Gesamtausbeute 3.7 g = 81% der Theorie. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so gewinnt man es in hellgelben spießigen Nadeln, die ohne Zersetzung bei 137—138° schmelzen.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform und Essigester, gut in Äther, Alkohol, Benzol und siedendem Eisessig, schwer in Ligroin, kaum merklich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung auf; die gelb gefärbte Lösung wird durch Zusatz von etwas Eisenchlorid intensiv grünblau. Kaltes Pyridin löst das Pyrazol sehr leicht auf; beim Verwässern scheidet es sich zunächst milchig, dann fadig-krystallinisch ab. Verdünnte Kalilauge und stark verdünntes Piperidin lösen die Verbindung erst beim Erwärmen. Kühlt man dann die schwach hellgelbe Flüssigkeit sofort

ab und leitet genügend Kohlensäure ein, so fällt die Substanz wieder milchig aus. In kaltem, reinem Piperidin löst sie sich spielend leicht; beim Verdünnen dieser Solution erfolgt keine Ausscheidung; man muß zu dem Zwecke ansäuern.

0.1203 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0560 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₃N₄. Ber. C 65.14, H 5.14.

Gef. » 65.06, » 5.18.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-*o*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol entsteht auf analoge Weise aus 1.3 g Phenylhydrazin und 4 g [*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonensäureester. Krystallisiert man die Kombination aus Alkohol um, so erhält man hellgelbe, leichte Nadeln, die unter Schwarzbraunfärbung bei 171° schmelzen und sich lösen wie das entsprechende Phenylhydrazinderivat. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit trüb-braungelber Farbe auf; wenig festes Eisenchlorid macht sie grünblau.

0.1048 g Sbst.: 0.2523 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.1037 g Sbst.: 14 ccm N (17°, 737 mm).

C₂₀H₂₀O₃N₄. Ber. C 65.87, H 5.54, N 15.40.

Gef. » 65.97, » 6.05, » 15.40.

Ebenso gewinnt man 1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-*p*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol in einer Ausbeute von 98 % der Theorie. Es bildet, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, leichte, citronengelbe Nadelbüschel, die unter Dunkelfärbung bei 170—171° schmelzen. Ihre klar-bräunlich-gelbe, konzentriert-schwefelsaure Solution wird durch Eisenchlorid nicht grünblau.

0.1305 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 734 mm).

C₂₀H₂₀O₃N₄. Ber. C 65.87, H 5.54, N 15.4.

Gef. » 66.04, » 6.00, » 15.7.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-*m*-xylylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol.

Aus 4 g [*m*-Xylidin-azo]-acetondicarbonensäureester und 1.5 g Phenylhydrazin erhält man 3.5 g des Pyrazolderivates. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bildet es citronengelbe, stark elektrische Nadeln, die bei 151° schmelzen. Das Präparat löst sich sehr leicht in siedendem Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Schwefel- und Tetrachlor-kohlenstoff und zerfließt geradezu in Pyridin.

0.1843 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1023 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 737 mm).

C₂₁H₂₂O₃N₄. Ber. C 66.6, H 5.8, N 14.8.

Gef. » 66.30, » 5.83, » 14.8.

1-Phenyl-3-{glyoxylsäureester-phenylhydrazon-*o*-carbonsäure}-5-hydroxy-pyrazol bildet, aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, hellgelbe Nadelchen, die bei 218—219° unter Gasentwicklung und Schwarzbraunfärbung schmelzen. Es löst sich verhältnismäßig gut in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, nur wenig in Äther, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroin und Wasser, leicht in schwacher Bicarbonatlauge und in verdünntem Pyridin. Kohlensäure, in die letztgenannten Lösungen eingeleitet, ruft nur opalisierende Trübung hervor; Essigsäure fällt die Carbonsäure aus.

0.1037 g Sbst.: 0.2315 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.0912 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 735 mm).

C₂₀H₁₈O₅N₄. Ber. C 60.9, H 4.6, N 14.2.
Gef. » 60.8, » 5.04, » 14.1.

3-{Glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol.

Läßt man die Mischung von 4 g [Anilin-azo]-acetondicarbonsäureester in 20 ccm Eisessig mit 1.2 g 60-prozentigen Hydrazinhydrat zwei Tage lang stehen, so hat sich das Kondensationsprodukt in Form eines gelben Niederschlages abgesetzt. Die Ausbeute des abgenutzten, gewaschenen und getrockneten Körpers ist gleich 2.8 g oder 80% der Theorie. Krystallisiert man ihn aus Alkohol um, so erhält man hellgelbe, derbe Nadeln, die bei 170—171° zu einem dunkelbraunen Öl schmelzen.

3-{Glyoxylsäureester-phenylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester, leicht in Äther und Eisessig, schwierig in Benzol und kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Von verdünnten Alkalien wird es viel schneller als sein 1-phenyliertes Homologes aufgenommen, wahrscheinlich der im Molekül vorhandenen sauren Imidgruppe wegen, jedoch daraus durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Daß der saure Charakter der Verbindung nur schwach ausgeprägt ist, geht aus dem Verhalten ihrer Lösung in Pyridin hervor: sie löst sich in der reinen Base mit besonderer Leichtigkeit, fällt aber beim Verwässern als milchige Trübung wieder aus. Nicht so die Solution in Piperidin; aus ihr bringt erst Kohlensäure das Gelöste zur Abscheidung. Die gelbe konzentriert-schwefelsaure Lösung färbt sich durch Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid besonders schön grünblau.

0.1075 g Sbst.: 0.2255 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1065 g Sbst.: 19 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₃H₁₄O₃N₄ (274). Ber. C 57.0, H 5.1, N 20.4.
Gef. » 57.21, » 5.67, » 20.3.

3-{Glyoxylsäureester-*o*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol.

Aus 4 g [*o*-Toluidin-azo]-acetondicarbonensäureester und 1.2 g 60-prozentigem Hydrazin in 22 ccm Eisessig scheiden sich 3.2 g = 73% der Theorie des Kuppelungsproduktes ab. Krystallisiert man es aus Alkohol um, so erhält man citronengelbe Nadelbüschel, die bei 162° schmelzen. In seinen Eigenschaften stimmt das *o*-Toluidinderivat im großen und ganzen mit dem Anilinabkömmling überein. Die braun-gelbe, konzentriert-schwefelsaure Lösung wird durch Zusatz von Eisenchlorid grünlichblau.

Für die Analyse muß die Verbindung im Toluolbade getrocknet werden.

0.1458 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₃N₄. Ber. C 58.27, H 5.60.

Gef. » 58.07, » 5.66.

Das stellungsisomere 3-{Glyoxylsäureester-*p*-tolylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol krystallisiert aus siedendem Alkohol in tiefgelben, derben Klötzen mit glänzenden Seitenflächen. Es schmilzt unter Blasenbildung bei 180—181°. Es ist recht leicht löslich in Aceton, Chloroform, siedendem Amylalkohol, Oxal- und Essigester, etwas weniger in Alkohol, Benzol und kaltem Eisessig, sehr schlecht in Schwefelkohlenstoff und kaum in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Die gelben ätzalkalischen und piperidinigen Lösungen lassen sich beliebig verdünnen.

0.1093 g Sbst.: 0.2327 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 19.9 ccm N (20°, 731 mm).

C₁₄H₁₆O₃N₄. Ber. C 58.27, H 5.60, N 19.48.

Gef. » 58.05, » 6.10, » 19.7.

3-{Glyoxylsäureester-*m*-xylylhydrazon}-5-hydroxy-pyrazol krystallisiert aus Alkohol in rein grünlichgelben, elektrischen Nadelchen. Sie schmelzen unter totaler Zersetzung und Schwarzbraunfärbung bei 207—208° und lösen sich besonders gut in Pyridin. Verwässert man derartige Solutionen bis zur beginnenden Trübung, so scheidet sich im Laufe einiger Stunden die Kombination in derben, glänzenden Nadeln aus.

0.1045 g Sbst.: 0.2280 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 733 mm).

C₁₅H₁₈O₃N₄. Ber. C 59.6, H 6.—, N 18.54.

Gef. » 59.5, » 6.37, » 18.7.

3-{Glyoxylsäureester-phenylhydrazon-*o*-carbonsäure}-5-hydroxy-pyrazol.

Aus 4 g [*o*-Amidobenzoessäure-azo]-acetondicarbonensäureester und 1.3 g 60-proz. Hydrazinhydrat gewinnt man 2.5 g = 75% der Theorie

des Pyrazols. Um es umzukrystallisieren, gebraucht man 170 ccm Eisessig. Die Kryställchen färben sich von 235° an immer dunkler und zersetzen sich unter lebhafter Gasentwicklung bei 255°.

Das Präparat löst sich in Eisessig, schwerer in Alkoholen, Oxal säureester und Aceton, kaum in Äther, Benzol und Chloroform, nicht in Ligroin, Schwefel- und Tetrachlor-kohlenstoff und in Wasser, besonders leicht indessen in Pyridin. Aus der verwässerten klaren Flüssigkeit wird das Gelöste nicht durch Kohlensäure, jedoch durch Essigsäure abgeschieden. Die konzentriert-schwefelsaure Solution des Pyrazolabkömmlings ist rein gelb. Sie wird durch Eisenchlorid nicht wesentlich, nur nach schmutzig-gelbgrün hin verfärbt.

0.1110 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.1095 g Sbst.: 17 ccm N (21°, 736 mm).

C₁₄H₁₄O₃N₄. Ber. C 52.82, H 4.40, N 17.6.
Gef. » 52.68, » 4.68, » 17.5.

3-Essigsäureester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol¹⁾.

Zur Darstellung des 3-Essigester-5-hydroxy-pyrazols wandten wir nicht reines Hydrazinhydrat²⁾, sondern 60-prozentiges an, von dem wir 9 g bei 0° langsam mit 20 g Acetondicarbon säureester mischten. In diesem Falle scheidet sich das Kondensationsprodukt sofort — nicht erst nach 24 Stdn. (Curtius und Kufferath) — als kompakter, rein weißer Krystallbrei aus, den man absaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 189—190°.

Curtius und Kufferath kuppelten das »Essigester-pyrazolon« in ammoniakalischer Lösung mit *p*-Tolyldiazoniumsalz. Wir haben es vorgezogen, die beiden Teile, um Nebenreaktionen völlig auszuschließen, in essigsaurer Lösung zusammenzulegen.

Zu dem Zwecke löst man 5.7 g 3-Essigester-5-hydroxy-pyrazol und 23 g Natriumacetat in 75 ccm Wasser und läßt langsam, bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur, die aus 3.6 g *p*-Toluidin, 17 ccm Salzsäure und 2.3 g Natriumnitrit wie üblich gewonnene, wäßrige Diazoniumchloridlösung hinzufießen. Dabei fällt das Kombinationsprodukt sofort als orangegelber Niederschlag aus, den man zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert: seideglänzende Nadeln, die bei 172—173° schmelzen und in allen sonstigen Eigenschaften mit dem Curtius-Kufferathschen Präparat übereinstimmen. Ausbeute 9.5 g = 98 % der Theorie.

Erhitzt man dieses 3-Essigester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol mit der 10-fachen Menge 10-prozentigen Ätzalkalis

¹⁾ Curtius und Kufferath, J. pr. [2] 64, 338. ²⁾ Ebendort S. 342.

so lange unter Rückfluß zum Sieden, bis eine herausgenommene und verwässerte Probe beim Einleiten von Kohlensäure keinen Niederschlag mehr gibt, und verdünnt dann das Ganze mit der zehnfachen Menge Wasser, so fällt das gebildete 3-Essigsäure-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol durch einen Überschuß von Salzsäure aus. Es wird einmal aus Eisessig umkrystallisiert: braunrote Blättchen, die bei 130—135° unter Zersetzung schmelzen.

Um aus ihm Kohlensäure abzuspalten, tut man alles in ein Kölbchen und erhitzt es im Metallbade so lange auf 137—140°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat und das Ganze zu einer rotbraunen Masse erstarrt ist, die höher erhitzt bei 190—194° schmilzt. Zur Reinigung krystallisiert man sie — unter Zusatz von wenig Tierkohle — aus Alkohol um und gewinnt so, bei langsamer Abkühlung, anstatt Blättchen prächtige, orangerote, bläulich schillernde, lange und derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 195—196° liegt. Das Präparat stimmt in allen seinen Eigenschaften überein mit dem Bülow-Schaubschen Körper (l. c., S. 2362).

0.1120 g Sbst.: 0.2500 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 21.1 ccm N (20°, 734 mm).

C₁₁H₁₂ON₄. Ber. N 25.97. Gef. N 25.7.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

6.7 g 1-Phenyl-3-essigsäureester-5-hydroxy-pyrazol, hergestellt nach v. Pechmanns Vorschrift¹⁾ aus Acetondicarbonsäureester und Phenylhydrazin, löst man in 80 ccm Alkohol und fügt 20 g Natriumacetat in 34 ccm Wasser hinzu. In diese Mischung läßt man die aus 3.2 g *p*-Toluidin, 15 g Salzsäure und 2.1 g Natriumnitrit gewonnene Diazoniumlösung langsam einlaufen, wobei die Temperatur durch Außenkühlung nicht über 7° steigen soll. Die Kuppelung vollzieht sich in der essigsäuren Lösung schnell, denn schon nach kurzer Zeit scheidet sich das Azo-hydroxypyrazol in reichlichen Mengen als orangegelber Körper ab, der zuerst mit Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen wird. Ausbeute 9.7 g = 89 % der Theorie. Das Rohprodukt wird einmal aus 45 ccm Eisessig umkrystallisiert. Man erhält die Kombination auf diese Weise in orange gefärbten, verfilzten Nadeln, die bei 132—134° schmelzen und sich bei etwa 200° tiefergreifend zersetzen.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol löst sich leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Essig-

¹⁾ v. Pechmann, A. 261, 171 [1891].

ester und Eisessig, etwas weniger gut in Äther und Alkohol. Aus seinen verdünnt-ätzalkalischen und verwässert-piperidinigen Lösungen wird es durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Seine orangegelbe, konzentriert-schwefelsaure Lösung wird durch Zusatz von etwas Kaliumbichromat blaugrün.

0.0995 g Subst.: 0.2405 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₃N₄ (364). Ber. C 65.87, H 5.54.

Gef. » 65.92, » 5.90.

Verseift man vorstehendes »Azopyrazolon« mittels 10-prozentigen Ätzalkalis, indem man es damit so lange kocht, bis sich aus einer verdünnten Probe durch Kohlensäure nichts mehr abscheiden läßt, und übersättigt nun die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure, so fällt die 1-Phenyl-4-[*p*-toluidinazo]-5-hydroxy-pyrazol-3-essigsäure als orangegelber Körper aus. Man nutsch ihn scharf ab, wäscht ihn mit 10-prozentigem Alkohol sauber aus und trocknet ihn im Schrank bei 100°. Wird dieses Rohprodukt im Metallbade so lange auf 175—180° erhitzt, als sich noch Kohlendioxyd abspaltet, und der hinterbleibende Rest aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man orangefarbene, kleine, prismatische Stäbe, die bei 138½—140° zu einem ruhig fließenden Öl schmelzen. Die Verbindung stimmt in allen ihren Eigenschaften völlig überein mit dem von Lapworth¹⁾ beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-toluidin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, das er durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-menthylester gewann.

0.1015 g Subst.: 17.2 ccm N (17°, 735 mm).

C₁₇H₁₆ON₄. Ber. N 19.17. Gef. N 19.29.

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

Läßt man die nach bekannter Methode aus 2.8 g *p*-Nitranilin, 10 g Salzsäure und 1.4 g Natriumnitrit hergestellte wäßrige Diazoniumchloridlösung einlaufen in die Mischung von 45 g »1-Phenyl-3-essigeste-5-pyrazolon« in 60 ccm Alkohol mit 14 g Natriumacetat in 25 g Wasser, so entsteht sofort ein ziegelroter Niederschlag, den man nach einer Stunde abnutsch, wäscht und trocknet. Ausbeute 66 g = 85 % der Theorie. Krystallisiert man ihn aus Eisessig um, so gewinnt man ziegelrote, derbe Brocken mit glänzenden Flächen, die bei 189° schmelzen. Das Präparat stimmt völlig überein mit dem einen der beiden isomeren Körper, die Bülow und Höpfner erhielten, als sie Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure-ester einwirken ließen.

¹⁾ A. Lapworth, P. Ch. S. 19, 149—150 [1903]; C. 1903, II, 23.

Unser 1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurde durch wäßriges Alkali nach dem Bülow-Höpfnerschen Verfahren verseift, und aus der erhaltenen 1-Phenyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol-3-essigsäure durch Erhitzen auf 197—198° Kohlendioxyd abgespalten. Den Rückstand nimmt man in verdünnter Ätzlauge auf und fällt daraus die reine Verbindung durch Einleiten von Kohlensäure. Krystallisiert man sie aus Essigsäure um, so erhält man ein Präparat, welches scharf bei 199¹/₂° schmilzt und völlig übereinstimmt mit dem seiner Konstitution nach bekannten 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

0.0755 g Subst.: 14.8 ccm N (20°, 725 mm).

C₁₆H₁₃O₃N₅. Ber. N 21.66. Gef. N 21.78.

372. Otto Diels und Paul Blumberg:

Über eine Methode zur Darstellung von Cholesterinäthern.

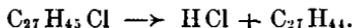
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Cholesterinäther sollten sich in einfacher Weise durch Umsetzung des Cholesterylchlorids mit Alkoholaten gewinnen lassen:



Die praktische Durchführung dieser Reaktion ist indessen bis jetzt noch nicht gelungen, da das Cholesterylchlorid selbst bei milder Einwirkung der reagierenden Stoffe Salzsäure abgibt und sich in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, Cholesterilen, verwandelt:



Infolgedessen hat man sich für die Gewinnung der zwei bisher bekannten Cholesterinäther anderer Methoden bedient. So haben Mauthner und Suida ¹⁾ den Cholesteryläther:



durch Erhitzen von Cholesterin mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 200° erhalten, und Obermüller ²⁾ gelangte zum Benzyl-cholesteryläther durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumcholesterylal.

Da nach seinen Angaben der Schmelzpunkt des Benzyläthers bei 78° liegt, so schien es uns nicht ausgeschlossen, daß der Methyl- oder Äthyläther des Cholesterins bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten vorstellen. In diesem Falle war es möglich, die Substanzen

¹⁾ M. 17, 38 [1896].

²⁾ H. 15, 44 [1891].