

490. Carl Bülow und Peter Neber: Über die Einwirkung von Chlor auf [Anilin-azo]-acetessigester. Ein neuer Weg zur Darstellung von Abkömmlingen des Formimidchlorids

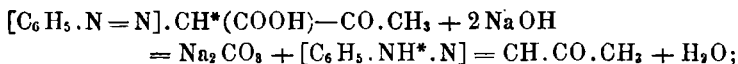
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 6. Dezember 1912.)

Durch die Arbeiten Bülows und seiner Schüler sind eine ganze Reihe von einfacheren Kombinationen und von komplizierteren Kondensationsprodukten des [Anilin-azo]-acetessigesters mit Hydroxylamin, Hydrazin, Semicarbazid, Phenylhydrazin und Hydraziden ein- und mehrbasischer Säuren bekannt geworden.

Während bei diesen Verwandlungsreaktionen das Molekül des Ausgangsmaterials nur eine Vergrößerung, keine tiefgreifende Zersetzung erleidet, kennen wir — von seinem Zerfall durch Reduktion abgesehen — nur eine einzige, wirkliche Spaltung des gemischten Azokörpers.

Läßt man unter den von Victor v. Richter und H. Münzer angegebenen Bedingungen¹⁾ verdünnte Natronlauge auf [Anilin-azo]-acetessigester einwirken, so wird die dabei in der ersten Phase der Reaktion durch einfache Verseifung entstehende Azosäure in der zweiten weiter zerlegt: Unter Austritt von Kohlendioxyd und Wasserstoffverschiebung bildet sich das α -Hydrazon des β -Methyl-glyoxals im Sinne der Gleichung:



denn spalten nach Bülows Lehrsatz »gemischte« Azokörper aus ihrem aliphatischen Rest eine der beiden sauren Gruppen ab, so gehen sie in die entsprechenden Hydrazone über²⁾.

Während es also nach der v. Richter-Münzerschen Methode einerseits leicht gelingt, die Carbäthoxylgruppe aus dem Molekül zu entfernen, ist es andererseits noch nicht geglückt, den Acetylrest aus ihm abzulösen und auf diesem Wege zum Glyoxylsäureester-phenylhydrazon zu gelangen. Man erhält zwar das Amid des genannten Präparats³⁾, wenn man, nach dem Verfahren von Kückeberg, 1 Mol. [Anilin-azo]-cyanessigester mit 2 Mol. einer 6-prozentigen Kalilauge verseift. Die Reaktion ist aber so zu

¹⁾ v. Richter und Münzer, B. 17, 1927 [1884].

²⁾ Bülow und Schlesinger, B. 32, 2883 [1899]; Bülow und Hailer, B. 35, 818/19 [1902].

³⁾ Krückeberg, J. pr. [2] 49, 333 und 334 [1894].

deuten, daß auch hier zunächst Alkohol, dann Kohlendioxyd abgespalten und endlich das intermediär entstehende Hydrazon:



in Glyoxylsäureamid-phenylhydrazon umgewandelt wird. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich also in seinen Grundzügen, wie nach v. Richter-Münzers Beobachtung, wenschon der Schlußeffekt der entgegengesetzte zu sein scheint.

Völlig abweichend stellte v. Pechmann¹⁾ den Hydrazonester dar: Er ließ Diazobenzol auf Kalium-sulphydrazi-methylencarbon-säureester (der von uns zurzeit einer erneuten Untersuchung unterzogen wird) einwirken.

Im Jahre 1910 hat Hr. Dr. Arnulf Hecking²⁾ die Bruttoformel eines von Bülow schon früher erhaltenen Bromierungsprodukts des [Anilin-azo]-acetessigesters festgestellt. Seine zahlreichen Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die Formel $C_9H_7ON_2Br_3$. Auch in diesem Falle ist also wohl, wie aus der Anzahl der Kohlenstoffatome hervorgeht, die Carbäthoxylgruppe durch Brom abgespalten.

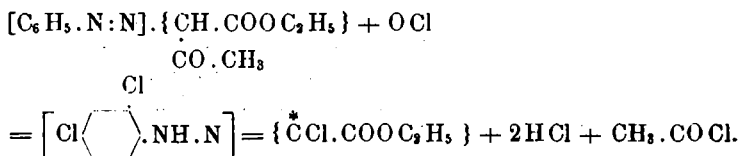
Läßt man dagegen Chlor unter bestimmten experimentellen Bedingungen auf [Anilin-azo]-acetessigester einwirken, so verläuft die Reaktion nicht in analoger Weise; denn es entstehen zwei neue kohlenstoffreichere Halogenverbindungen:



mit 3 und 2 Chloratomen im Molekül.

Diese Grundergebnisse lassen erkennen, daß die Spaltung des Ausgangsmaterials in anderem Sinne verlaufen ist, wie oben und wie bei ähnlichen Versuchen von Maximilian P. Schmidt³⁾ mit Tartrazin, [Anilin-azo]-phenolen usw. Unter Abspaltung des Acetylrestes hat sich Monochlor-glyoxylsäureester-[mono- bzw. dichlor-phenylhydrazon] gebildet, wie wir durch die totale Reduktion des neuen, höchst reaktionsfähigen Imidchlorids * und seinen synthetischen Aufbau beweisen konnten.

Der Chlorierungsvorgang verläuft also (im zweiten Falle) nach der Gleichung:

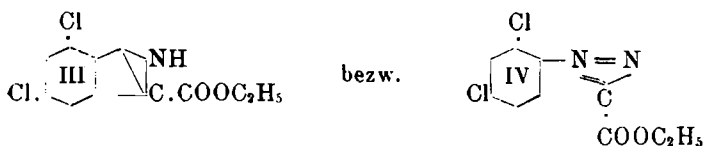


¹⁾ v. Pechmann, B. **29**, 2161 [1896]; **28**, 2374 [1895].

²⁾ Arnulf Hecking, Beiträge zur Kenntnis der Isoxazolone. Inaugural-Dissertation. Tübingen, Juli 1910, S. 58-63.

³⁾ Maximilian P. Schmidt, J. pr. **85**, 235-240 [1912].

Im ersten Falle könnte aber auch durch Wasserstoff-Verschiebung aus dem Isindazol ein Indazol, im zweiten aus dem »Carbiazinring« durch Valenzwechsel ein »Carbdiazinring« werden:



Ohne weitere eingehende Untersuchung des gewonnenen Repräsentanten einer vielleicht ganz neuen Gruppe chemischer Verbindungen wollen wir heute von den vier Konstitutionsmöglichkeiten keiner den ausschließenden Vorzug geben und nur bemerken, daß die gelbe Farbe der Substanz wohl am besten mit Formel IV in Einklang zu bringen ist.

Läßt man anstatt des Alkalis das gelinder wirkende Ammoniak in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] einwirken, so tritt die Aminogruppe mit Leichtigkeit an die Stelle des Chlors. Das Umwandlungsprodukt ist α -Amino-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]. Daß nicht etwa eines der Halogene des Benzolkernes gegen den NH_2 -Rest ausgetauscht wurde, zeigt das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure; denn es entsteht kein mit 2-naphthol-[3.6]-disulfonsaurem Natrium R kuppelndes, aromatisches Diazoniumsalz, sondern ein bei tieferen Temperaturen in derben Nadeln krystallisierendes Nitrosamin, welches sich bei Zimmertemperatur, nach kurzer Zeit, unter lebhafter Gasentwicklung in eine unerquickliche, dunkle Schmiere verwandelt.

Das Vorhandensein der Estergruppe im Körper $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ wurde zur weiteren Sicherung seiner Konstitution dadurch erwiesen, daß er sich, wenn man ihn noch energischer als vorher mit Ammoniak behandelt, in α -Amino-glyoxylsäureamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] überführen läßt. Auch dieses liefert mit salpetriger Säure kein Diazoniumsalz, sondern einen amorphen Körper, der viel beständiger ist als oben genanntes Nitrosamin. Über die Umsetzungen der beiden α -Aminoverbindungen wird später genauer berichtet.

Chloriert man [Anilin-azo]-acetessigester in Eisessig mittels Sulfurylchlorid, so entsteht α -Chlor-glyoxylsäureester-[*p*-chlor-phenylhydrazon]. Seine Konstitution wurde durch Analyse und reduktive Aufspaltung mittels Zink in alkoholisch-salzsaurer Lösung erwiesen; denn man kann *p*-Chloranilin isolieren, welches zur

Identifizierung in das scharf charakterisierte *p*-Chlor-acetanilid übergeführt wurde.

Die beiden »Chlorpräparate« zeichnen sich, auf die »zarte« Haut des Körpers gebracht, dadurch aus, daß selbst minimale Mengen lebhaftere Rötung und Juckreiz, der tagelang andauern kann, hervorrufen.

Experimenteller Teil.

Eine exakte Methode, die mit Sicherheit und in allerbesten Ausbeute zu reinem, krystallisiertem [Anilin-azo]-acetessigester führt, ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

57.2 g Anilin werden mit 200 ccm konz. 38-proz. Salzsäure einige Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Man löst dann das ausgeschiedene Chlorhydrat in 610 Tln. Wasser, kühlt die Flüssigkeit durch Kältemischung auf -3° ab, diazotiert nach bekannter Methode mittels 43.2 g »käuflichen« Natriumnitrits in 172 ccm Wasser und kontrolliert mit aller nötigen Sorgfalt das Ende der Reaktion durch die Jodstärkereaktion¹⁾. Die Temperatur der Flüssigkeit soll $+5^{\circ}$ nicht überschreiten: Lösung I. Andererseits löst man 272 g geschmolzenes Natriumacetat in 480 ccm warmen Wassers, filtriert und mischt das Filtrat mit 80 g Acetessigester in 1860 ccm Alkohol. Dabei scheidet sich ein großer Teil des Natriumacetats als dicker Krystallbrei ab, der sich vermehrt, wenn man die Temperatur auf 10° erniedrigt: Lösung II. Ohne Rücksicht auf diese Erscheinung läßt man nun, unter heftigem Rühren, Lösung I in dünnem Sirahl — das letzte Zehntel vorsichtiger — zu Lösung II fließen und gibt, falls sich zum Schluß eine »Trübung« bemerkbar machen sollte, nur ebensoviel Alkohol — meist nur wenige ccm — hinzu, bis sie völlig verschwunden ist. Bald beginnt dann die Abscheidung der rein gelben, schön krystallinischen Kombination, welche man unterstützt, indem man viermal, von Stunde zu Stunde, jeweils soviel Wasser hinzufügt, bis ein weiterer Zusatz — es handelt sich etwa um $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm — einen Hauch von Trübung hervorrufen würde. Nach 12-stündigem Stehen saugt man das reine Präparat ab, wäscht es mit 50-prozentigem Alkohol und trocknet es an warmer Luft. Ausbeute 135 g. Schmp. etwa 70° .

Chlorierung des [Anilin-azo]-acetessigesters.

Bewerkstelligt man die Chlorierung in verdünnt-alkoholischer Lösung mittels Salzsäure und Kaliumchlorat, so bilden sich zwei Chlorprodukte neben einander, welche außerdem noch von einem chlorhaltigen Öl stark durchsetzt waren. Ihre Trennung ist zeitraubend, die Ausbeuten sind schlecht. Das eine von beiden enthält drei, das andere zwei Atome Chlor im Molekül.

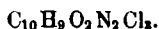
¹⁾ Bülow, Chem. Technologie der Azofarbstoffe. II. Teil, S. 9. Leipzig 1898.

α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon],
 $[\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH.N}]:\text{C}(\text{Cl}).\text{COOC}_2\text{H}_5$.

1. Methode: 10 g [Anilin-azo]-acetessigester werden in 100 com Eisessig gelöst und in diese Lösung zwischen 5 und 10° eine halbe Stunde lang trocknes Chlor in langsamem Strome eingeleitet. Nach dieser Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und dann im Laufe von 10—15 Minuten einen dichten Krystallbrei abzuscheiden. Man saugt ihn scharf ab und wäscht ihn mit möglichst wenig eiskaltem Alkohol nach. Später werden die Mutterlaugen mehrerer Darstellungen vereinigt und die Gemische — wiederum unter guter Kühlung — mit Chlor gesättigt. Je nach der angewandten Menge dauert der Prozeß 1—2 Stunden. Währenddessen scheidet sich aufs neue ein Niederschlag ab, der, wenn er die ganze Flüssigkeit erfüllt, abgenutscht wird. Man vereinigt die ersten Ausscheidungen mit der zweiten, löst sie in der eben genügenden Menge heißen Alkohols und leitet in sie nochmals einen langsamen Chlorstrom. Beim allmählichen Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich oben genannter Trichlorester als dichter Brei ab. Man läßt die Reaktionsflüssigkeit 1 Stunde lang in Eiswasser stehen. Das dann abgesaugte Präparat wird zweimal aus wenig siedendem Eisessig umkrystallisiert und so in schneeweißen, langen, derben Nadeln erhalten, die bei 98° schmelzen.

Aus 40 g [Anilin-azo]-acetessigester erhält man 28 g reines α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]. Es löst sich außerordentlich leicht in kaltem Benzol, Chloroform und Chlorkohlenstoff, leicht in Äther, Essigester und Schwefelkohlenstoff, recht gut in heißem Eisessig und siedendem Alkohol, aus denen wir es umkrystallisierten, schwer in kochendem, niedrig siedendem Ligroin. In kaltem Wasser ist es praktisch unlöslich. Die Lösung des Hydrazons in konzentrierter Schwefelsäure ist schön grüngelb. Erhitzt man sie auf 60°, so wird sie dunkler. Reine Salpetersäure wandelt den Ester in ein gelbes, noch nicht näher untersuchtes Öl um.

0.1801 g Sbst.: 0.2707 g CO_2 , 0.0552 g H_2O . — 0.1355 g Sbst.: 0.2035 g CO_2 , 0.0415 g H_2O . — 0.1859 g Sbst.: 0.2783 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.1989 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 735 mm). — 0.2015 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 732 mm). — 0.1947 g Sbst.: 0.2859 g AgCl. — 0.1663 g Sbst.: 0.2444 g AgCl.



Ber. C 40.6, H 3.05, N 9.48, Cl 36.02.
 Gef. » 40.99, 40.96, 40.83, » 3.44, 3.43, 3.35, » 9.95, 9.61, » 36.3, 36.34.

2. Methode: Wir schlämmten 1 g [Anilin-azo]-acetessigester in wenig Eisessig auf und fügten langsam 1 ccm Sulfurylchlorid hinzu. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark, wobei alles in

Lösung geht. Läßt man sie langsam erkalten, so scheidet sich das α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] in prachtvollen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln aus, die, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 98° schmelzen.

3. Methode: Nimmt man als Lösungsmittel Chloroform und leitet das Chlor in der Kälte ein, so erhält man auch so das bei 98° schmelzende Chlorierungsprodukt in guter Ausbeute und frei von Nebenprodukten.

Behandlung des bei 98° schmelzenden Chlorkörpers mit Alkali.

Übergießt man im Kölbchen 1 Tl. Trichlorester mit 10 ccm kaltem Alkohol, in welchem 0.4 Tl. Kalium gelöst sind, so entsteht eine klare Solution, aus der sich bald ein gelber Niederschlag abzuschneiden beginnt. Nach dreistündigem Warten nutsch man ihn ab. Da er Chlorkalium enthält, wird er zunächst mit Wasser ausgekocht und das restierende Rohprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbe Nadeln, die bei 196° schmelzen. Ausbeute: 0.5 Tle. Die Analysen sprechen für die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2N_2Cl_2$. Die neue Verbindung enthält also ein Molekül Salzsäure weniger als das Ausgangsmaterial. Sie löst sich schwer in siedendem Alkohol und in Äther, ziemlich gut in Schwefelkohlenstoff, gut in Essigester, recht leicht in Chloroform und kochendem Benzol. Fügt man dann die 6—7-fache Menge Ligroin hinzu, so scheidet sie sich langsam in gelben Krystallnadeln aus. Am besten aber erhält man den Körper, wenn man ihn aus heißem Eisessig oder mäßig verdünntem Pyridin umkrystallisiert. Nicht gelöst wird er von siedendem Wasser, verdünnter Salzsäure oder schwacher Natronlauge, mit rotbrauner Farbe aber aufgenommen von konzentrierter Schwefelsäure.

0.1580 g Sbst.: 0.2721 g CO_2 , 0.0507 g H_2O . — 0.1542 g Sbst.: 0.2655 g CO_2 , 0.0454 g H_2O . — 0.1462 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 736 mm). — 0.1488 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 736 mm). — 0.1405 g Sbst.: 0.1542 g Ag Cl.

$C_{10}H_8O_2N_2Cl_2$. Ber. C 46.33, H 3.09, N 10.81, Cl 27.41.
Gef. » 46.97, 46.96, » 3.59, 3.30, » 11.16, 11.15, » 27.14.

Einwirkung von Ammoniak auf den bei 98° schmelzenden Chlorkörper.

A. α -Amino-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon].

5 g feinst zerriebenes α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] wurden in 50 ccm frisch bereiteten, konzentriert-ammoniakalischen Alkohols gelöst. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, den man abfiltriert. Er ist, wie leicht nachgewiesen werden konnte, Chlor-

ammonium. Das Filtrat läßt man »über Nacht« in flacher, unbedeckter Krystallschale bei Zimmertemperatur verdunsten. Der Rückstand bildet eine gelbe, grobkrySTALLINISCHE Masse (4 g), die noch mit wenig Salmiak durchsetzt ist. Man zieht es durch Digerieren mit Wasser aus und nimmt den Rückstand in wenig siedendem Alkohol auf, in dem er leicht löslich ist. Fügt man Wasser hinzu, bis eine Trübung entsteht, erwärmt wieder, bis sie verschwindet, und läßt nun erkalten, so scheidet sich das Amid in Schuppen aus. Zur völligen Reinigung krystallisiert man es aus einem Gemisch von Benzol und überschüssigem Ligroin um. Man erhält es so in glänzenden, über einander gelagerten, glashellen, gezahnten Blättern.

Das α -Amino-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] schmilzt bei 99°. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und kommt aus letzterem, bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser, in langen, flachen Nadeln heraus. Es wird ferner mit ganz besonderer Leichtigkeit aufgenommen von Benzol, Chloroform, Essigester und Schwefelkohlenstoff und daraus abgeschieden in derben, rhombischen Platten oder Blättern durch Zusatz von Ligroin. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich, seiner basischen Natur entsprechend, leicht, in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelblicher Farbe.

0.1875 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1724 g Sbst.: 0.2777 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1577 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 731 mm). — 0.1501 g Sbst.: 21 ccm N (24°, 736 mm). — 0.1308 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 736 mm). — 0.1727 g Sbst.: 0.1817 g AgCl. — 0.1795 g Sbst.: 0.1890 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₂N₃Cl₂. Mol.-Gew. 276.

Ber. C 43.48, H 3.99, N 15.22, Cl 25.72.
Gef. » 43.71, 43.93, » 4.16, 4.26, » 15.46, 15.57, 15.54, » 26.04, 26.03.

B. α -Amino-glyoxylsäureamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon], [Cl₂.C₆H₃.NH.N]:C.(NH₂).CO.NH₂.

Wir übergossen 5 g gepulvertes α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlorphenylhydrazon] in einer Stöpselflasche mit 60 ccm frisch hergestelltem, ganz konzentriertem absolut-alkoholischem Ammoniak, schüttelten bis alles in Lösung gegangen war und ließen dann das Ganze 48 Stunden im Eisschrank stehen. Nach dieser Zeit ist die zuerst gelbe Farbe der Solution in grün übergegangen. Man filtriert zunächst vom ausgeschiedenen Chlorammonium ab und fällt de lege artis aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser als dicken, gelblichweißen Krystallbrei. Er wird einmal aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert: lange, grauweiße Nadeln, die langsam erhitzt, bei 165° zu sintern beginnen und bei 170° schmelzen.

α -Amino-glyoxylsäureamid-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] löst sich recht leicht in Essigester, mäßig gut in Äther, etwas besser in Chloroform und siedendem Benzol, kaum in Schwefelkohlenstoff

und Ligroin und nur schwierig in Chlorkohlenstoff, dagegen auffallend leicht in Pyridin, aus dem man es durch Wasser wieder abscheiden kann. Seine konzentriert-schwefelsaure Lösung ist schwach gelblich gefärbt. Verwässert man sie, so bleibt die Flüssigkeit klar. Der basischen Natur des Aminohydrazons entsprechend, löst es sich schon in sehr stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf. Fügt man zu dieser Lösung die genügende Menge Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag aus, der zurzeit genauer untersucht wird. Er gibt keine Farbstoffreaktionen mit alkalischen Lösungen von β -Naphthol oder 2-Naphthol-3.6-disulfosäure.

0.1539 g Sbst.: 0.2229 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 0.2174 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.2181 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 27.2 ccm N (20°, 731 mm). — 0.1351 g Sbst.: 27.4 ccm N (22°, 731 mm). — 0.1597 g Sbst.: 0.1854 g AgCl.

C₈H₉O N₄Cl₂. Mol.-Gew. 247.

Ber. C 38.87, H 3.24, N 22.67, Cl 28.75.
Gef. » 39.50, 39.37, 39.34, » 3.62, 3.22, 3.61, » 22.34, 22.57, » 28.7.

Aufspaltung des α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlorphenylhydrazons] durch Reduktion.

10 g des Hydrazons werden mit 100 ccm Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man gibt 10 ccm Salzsäure hinzu und trägt nun, im Laufe einer halben Stunde, 8 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Dabei färbt sich die Lösung allmählich goldgelb, dann wird sie langsam farblos. Dieser Prozeß dauert drei Stunden. Währenddessen gibt man, immer nach 30 Minuten, jeweils 1 ccm Salzsäure hinzu. Ist die Reaktion vollendet, so filtriert man von unangegriffenem Zinkstaub ab, gießt das Filtrat in Wasser, läßt es abkühlen und erschöpft das Ganze durch Ausäthern. Den Extrakt trocknet man scharf mittels Kaliumcarbonat und destilliert Äther und Alkohol ab. Das hinterbleibende Öl erstarrt bei niedriger Temperatur. Wird es auf Tonteller gestrichen, so bleiben 3 g einer rein weißen Substanz übrig, die bei 50—60° schmilzt. Da ihre Reinigung mit großen Verlusten verknüpft ist, so wurde das Rohprodukt acetyliert. Man übergießt es mit einer eben genügenden Menge von Essigsäureanhydrid, erwärmt die Lösung 5 Minuten auf dem Wasserbade, mischt sie dann mit 20 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser, fügt Tierkohle hinzu, kocht die Flüssigkeit, bis das Anhydrid verschwunden ist, filtriert und läßt erkalten. »Über Nacht« fällt ein Brei feiner weißer Nadeln aus, die — getrocknet — aus einem Gemisch von wenig Benzol und viel Ligroin umkrystallisiert werden. Schmp. 147°. In der Literatur ist für 2.4-Dichlor-acetanilid angegeben 146°. Mit ihm stimmt es in allen seinen sonstigen bekannt gegebenen Eigenschaften völlig überein.

0.1666 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 0.2362 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 0.1620 g

Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 736 mm). — 0.1737 g Subst.: 11.2 ccm N (24°, 736 mm). — 0.2275 g Subst.: 0.3171 g AgCl.

$C_8H_7ONCl_2$. Mol.-Gew. 204.

Ber. C 47.06, H 3.43, N 6.86, Cl 34.80.

Gef. » 47.51, 47.20, 46.89, » 3.68, 3.57, 3.32, » 7.10, 7.18, » 34.46.

[2.4-Dichlor-anilin-azo]-acetessigester.

10 g 2.4-Dichlor-anilin werden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und das gebildete Chlorhydrat durch Zusatz von 200 ccm Wasser in Lösung gebracht. Man kühlt sie auf 0° ab und diazotiert das Amin durch Zusatz von 4.2 g Natriumnitrit in 17 ccm Wasser. Die filtrierte Diazoniumsalzlösung läßt man einlaufen in ein Gemisch von 8 g Acetessigester in 500 ccm Alkohol und 45 g geschmolzenem Natriumacetat in 75 ccm Wasser. Dabei fällt alsbald ein dicker Brei gelber Nadeln aus, die man »am anderen Tage« abnutscht, wäscht und trocknet: 16 g Ausbeute.

Das Rohprodukt krystallisiert man einmal, unter Zusatz von Tierkohle, aus Alkohol, zweimal aus Eisessig um: gelbe Nadelchen. [2.4-Dichlor-anilin-azo]-acetessigester schmilzt bei 127°. Er löst sich ziemlich gut in siedendem Äther, leicht in Essigester und sehr leicht in Benzol, Chloroform und Pyridin. Aus den beiden ersten der drei letztgenannten Solvenzien kommt er durch Zusatz geeigneter Mengen Ligroin in ganz besonders schönen nadeligen Krystallen heraus. Seine konzentriert-alkoholische Lösung ist intensiv bräunlichgelb gefärbt.

0.1469 g Subst.: 0.2573 g CO_2 , 0.0551 g H_2O . — 0.1381 g Subst.: 11.6 ccm N (23°, 735 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N_3Cl_2$. Ber. C 47.54, H 4.26, N 9.24.

Gef. » 47.77, » 3.96, » 9.36.

3-Methyl-[2.4'-dichlor-anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol.

Kondensiert man [2.4-Dichlor-anilin-azo]acetessigester in essigsaurer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazin, so entsteht glatt das genannte Pyrazol. Es wird aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert: gelborange Nadeln, die bei 207° schmelzen.

Die Substanz löst sich, mit rein gelber Farbe, mäßig gut in Äther, gut in Aceton, noch besser in Benzol und Essigester, sehr leicht in Chloroform und außerordentlich leicht in Pyridin, aus dem es durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in derben Nadeln herauskommt. Das »Pyrazolon« wird von kalter verdünnter Natronlauge nur schwierig, etwas besser in der Wärme aufgenommen. In Piperidin dagegen löst es sich, die Flüssigkeit rotorange färbend, sehr leicht auf. Diese So-

lution zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft, daß das gelöste »Azopyrazolon« beim Zufügen von Wasser nicht herauskommt; man muß schon eine Säure hinzusetzen, um es abzuscheiden.

0.1740 g Sbst.: 0.2826 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₀H₈ON₂Cl₂. Ber. C 44.30, H 2.95.

Gef. » 44.29, » 3.03.

1-Phenyl-3-methyl-4-[2'.4'-dichlor-anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol entsteht, wenn man 2 g [2.4-Dichloranilin-azo]-acetessigester in 15 ccm siedendem Eisessig löst und eine heiße Lösung von 0.8 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig hinzugibt. Alsbald fällt ein roter Niederschlag aus. Man erhitzt das Ganze zunächst unter Rückfluß eine halbe Stunde lang auf offener Flamme, dann 1½ Stunden auf dem Wasserbade. Dabei geht ein Teil des Niederschlages in Lösung. Man läßt die Reaktionsmasse »über Nacht« stehen, nutschts das Ausgeschiedene ab, wäscht es mit Alkohol nach und kocht den Rückstand 4—5-mal mit Spirit aus. Es hinterbleibt reines »Azopyrazolon«. Ziegelrote Nadeln, die bei 195° schmelzen.

Es löst sich schwer in Äther, Alkohol und Eisessig, etwas besser in Essigester, leicht in Benzol und Chloroform, viel leichter in Pyridin und am besten in Piperidin, aus dem es sich aber, im Gegensatz zu dem entsprechenden, nichtphenylierten Präparat, durch Wasserzusatz wieder abscheidet. Erwärmt man das 1-Phenyl-3-methyl-4-[2'.4'-dichlor-anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol auf etwa 40° mit konzentrierter Salpetersäure, so spaltet es sich¹⁾ in 2.4-Dichlorphenyl-diazoniumchlorid und 1-Phenyl-3-methyl-4-nitropyrazolon. Die konzentriert-schwefelsaure Lösung des Azokörpers ist orangegelb.

0.1792 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

C₁₆H₁₂ON₄Cl₂. Ber. C 55.35, H 3.46.

Gef. » 55.62, » 3.68.

Behandlung des [2.4-Dichlor-anilin-azo]-acetessigesters mit Chlor.

Schlämmt man 5 g [2.4-Dichloranilin-azo]-acetessigester in 50 ccm Eisessig auf und leitet unter Abkühlen 25 Minuten einen langsamen Strom von Chlor in die Flüssigkeit, dann geht zunächst alles in Lösung. Alsbald aber scheidet sich wieder ein dicker, weißer Niederschlag aus. Zu seiner Vervollständigung fügt man nach und nach Wasser in ganz kleinen Portionen hinzu und nutschts ihn nach zwei Stunden ab. Ausbeute 4 g. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in wenig heißem Alkohol und leitet in die rotgefärbte Lösung, bis sie gelb ist, lebhaft Chlor ein. Das dauert etwa eine Minute.

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

Das über Nacht Ausgeschiedene wird zweimal aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so schneeweiße Nadeln, die bei 98° schmelzen und nach Eigenschaften und Analyse völlig entsprechen dem aus [Anilin-azo]-acetessigester und Chlor erhaltenen α -Chlor-glyoxylsäureester-[2.4-dichlorphenylhydrazon].

0.1500 g Sbst.: 0.2214 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

C₁₀H₉O₂N₂Cl₂. Ber. C 40.60, H 3.05.

Gef. » 40.26, » 3.39.

α -Chlor-glyoxylsäureester-[4-chlor-phenylhydrazon].

Zur Darstellung dieses Dichlorderivates des Glyoxylsäureesterphenylhydrazons benutzten wir 2 Methoden:

1. Man leitet Chlor in die heiße Lösung von 10 g [Anilin-azo]-acetessigester in 10 ccm Alkohol ein. Dabei schlägt die zuerst gelbe Färbung der Lösung nach rot hin um. Die Temperatur bleibt während der Reaktionsdauer von selbst die gleiche. Nach 30 Minuten unterbricht man den Chlorstrom. Kühlt man nun alles durch Kältemischung ab, so erstarrt die ganze Flüssigkeit krystallinisch. Das abgenutzte Präparat wurde mit wenig eiskaltem Sprit nachgewaschen. Ausbeute 3.5 g. Schmp. 147°.

2. Noch reiner und in besserer Ausbeute erhält man denselben Körper nach folgendem Verfahren: 15 g [Anilin-azo]-acetessigester werden in 150 ccm Eisessig aufgenommen. Man kühlt die Lösung auf 5° ab und läßt nun tropfenweise, wobei die Reaktionstemperatur nicht über 10° steigen soll, 15 g Sulfurylchlorid zulaufen. Allmählich beginnt Krystallabscheidung, die sich bei niedriger Temperatur im Laufe einiger Stunden stark vermehrt. Das abgenutzte Rohprodukt ist schwach gelblich gefärbt. Ausbeute 7 g. Für die Analyse wurde das α -Chlor-glyoxylsäureester-[*p*-chlorphenylhydrazon] einmal aus Alkohol, dreimal aus Eisessig umkrystallisiert. So gereinigt, bildet es schneeweiße Nadeln, die bei 150° schmelzen.

Das Hydrazon löst sich nur mäßig gut in Äther, aber leicht in Chloroform, siedendem Benzol und Essigester und kann aus diesen Lösungen durch Ligroinzusatz gefällt werden. Mit etwas Pyridin übergossen, zerfließt es darin geradezu. Fügt man geringe Mengen Wasser hinzu und erwärmt zum Kochen, dann zersetzt sich die Lösung; denn sie wird schmutzig gelbrot. Seine konzentriert-schwefelsäure Solution sieht rein grüngelb aus.

0.1769 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 0.3217 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1653 g Sbst.: 0.2755 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 0.2723 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1936 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 736 mm). — 0.2059 g Sbst.: 20.2 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1499 g Sbst.: 0.1647 g AgCl. — 0.1849 g Sbst.: 0.2030 g AgCl.

C₁₀H₁₀O₂N₂Cl₂. Mol.-Gew. 261. Ber. C 45.98.

Gef. » 46.51, 45.24, 45.46, 46.27.

Ber. H 3.83,

N 10.73.

, Cl 27.20.

Gef. » 3.85, 3.72, 3.96, 4.12, » 11.08, 11.15, » 27.26, 27.14.

Aufspaltung des α -Chlor-glyoxylsäureester- $[p$ -chlor-phenylhydrazons].

Reduziert man in gleicher Weise wie beim Trichlorkörper, so erhält man schmierige Endprodukte. Glatter vollzieht sich der Prozeß, wenn man 10 g des »Dichlor-phenylhydrazons« auf dem Wasserbade in 100 ccm Alkohol löst, 10 ccm Salzsäure hinzufügt, am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und im Laufe einer halben Stunde 10 g Zinkstaub einträgt. Schon nach wenigen Minuten wird die zuerst gelbe Lösung farblos, dann wieder gelb und erst nach zweistündigem weiteren Kochen, währenddessen alle Viertelstunden 1 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde, war sie wieder völlig entfärbt. Das Filtrat läßt man in einer offenen Krystallisierschale zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen. Währenddessen scheidet sich das Chlorhydrat des p -Chlor-anilins in gut gebildeten, wasserhellen Krystallen ab. Sie werden abgenutscht und in Wasser gelöst. Dann setzt man die Base durch Natronlauge in Freiheit, äthert sie aus, läßt den Extrakt eindampfen und streicht den Rückstand auf Tonteller. Die abgesaugte Masse wird in kleinem Kölbchen mit Essigsäureanhydrid übergossen, 5 Minuten lang erhitzt und das gefällte Rohrprodukt aus 15 ccm Eisessig + 15 ccm Wasser umkrystallisiert. Das Acet- p -chloranilid kommt dann in schneeweißen Krystallnadeln, die bei 178° schmelzen, heraus. Ausbeute 4 g.

0.1628 g Sbst.: 0.3386 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₈H₈ONCl. Ber. C 56.64, H 4.72.

Gef. » 56.69, » 4.83.

491. H. Volk: Die Rotationsdispersion einiger gefärbter Lactate.

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Die von Cotton¹⁾ zuerst beobachtete anomale Rotationsdispersion gefärbter asymmetrischer organischer Verbindungen ist bisher kaum an chemisch wohldefinierten Verbindungen untersucht worden. Neben den ausgedehnten Arbeiten von Großmann²⁾, dessen Untersuchungen sich aber auf Lösungen von ziemlich komplizierter Zusammensetzung beschränken, sind die Messungen von Tschugaeff³⁾ an Terpen- und Campherderivaten zu erwähnen. Diese Messungen haben die von Cotton aufgestellte und auch theoretisch abgeleitete Regel experimentell bestätigt, daß an den Stellen selektiver Absorption ein Maximum resp. Minimum der Rotationsdispersion auftritt. Meine Messungen an dem Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalz der Links-milchsäure haben einen weiteren experimentellen Beitrag zu jener Regel ergeben.

¹⁾ A. ch. [7] 8, 347 [1896]. ²⁾ Ph. Ch. 72, 93. ³⁾ B. 42, 2244 [1909].