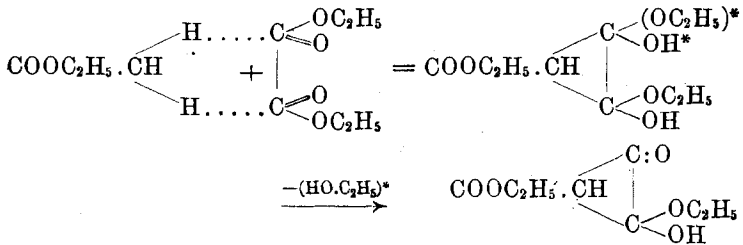
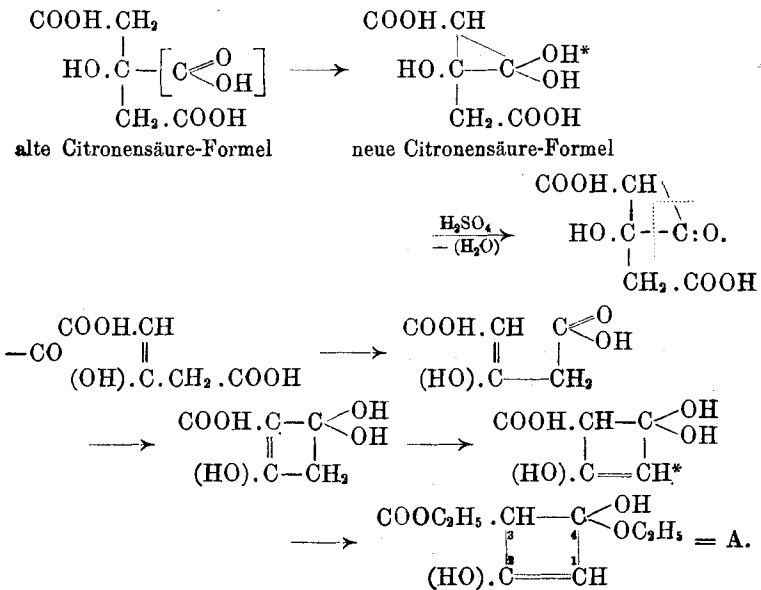


Von diesem Gesichtspunkte aus erklärt sich die glatte Bildung der Malonsäure mit zwingender Notwendigkeit. Das Rätsel der Kohlenoxyd-Spaltung ist gelöst.

Die Synthese des Oxalessigesters ist dementsprechend folgendermaßen zu formulieren:

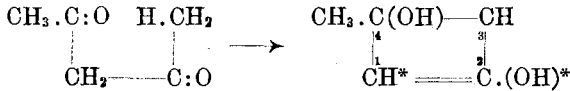


Auch die unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure sich zersetzende Citronensäure muß ein Derivat des cyclischen Trimethylens sein; denn sie spaltet dabei ebenfalls Kohlenoxyd ab und bildet unter Wasserverlust in primärer Reaktion die »aliphatische Aceton-dicarbonensäure«:

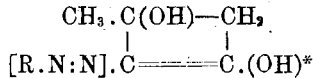


Aceton-dicarbonssäure ist dann nichts anderes als »cyclisch-aliphatische Acetessigester-3-carbonsäure«. Die beiden an C(3) hängenden H₂ stehen als Glieder des reduzierten Teiles des Dihydro-tetramethinringes in ihrer Reaktionsfähigkeit selbstredend hinter dem aromatischen H(1) und dem »phenolischen« Wasserstoff der Hydroxylgruppe von C(2) zurück.

Als weiteres Beispiel »cyclisch-aliphatischer« Verbindungen will ich von den 1.3-Diketonen nur nennen das so besonders zu Umsetzungen geneigte Acetyl-aceton:



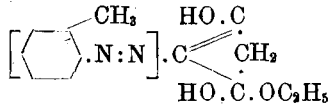
das, weil es ein Azofarbstoff-Komponent ist, zum mindesten ein einem phenolischen Hydroxyl benachbartes Methin-Wasserstoff enthalten muß (umgekehrter Lehrsatz). Da ihm aber sogar noch eine alkoholische Hydroxylgruppe am Methylen benachbart ist, so sollte das H mit einem * eine erhöhte Reaktionsfähigkeit besitzen. Das ist tatsächlich der Fall; denn Acetyl-aceton läßt sich bereits in verdünnt-salzsaurer Lösung leicht und glatt mit Diazoniumsalzen zu Monazofarbstoffen der allgemeinen Formel:



zusammenlegen.

Die ganze Fülle weiterer Betrachtungen über »aliphatisch-cyclische Verbindungen, dimolekulare Säuren: z. B. $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{array} \longrightarrow$ (Essigsäure) usw., gebe ich der Allgemeinheit anheim.

Unter Zugrundelegung vorstehender Lehrsätze und Formulierungen ist also dem anfangs genannten [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester die Formel:

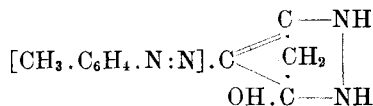


zuzuerteilen, welche allen seinen bekannten Eigenschaften aufs vollkommenste gerecht wird¹⁾. Interessant aber ist die neue Beobachtung, daß sich die Kombination unter bestimmten Bedingungen durch konzentrierte Salpetersäure nicht nur nitrieren, sondern auch auf-

¹⁾ Bülow und Schaub, B. 41, 2355 [1908]; Bülow und Hecking B. 44, 246 und 474 [1911].

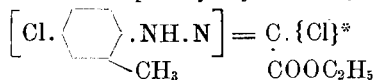
spalten läßt, wobei reichlich Aryldiazoniumsalz entsteht. Seine Menge kann in bekannter Weise mit Normal- β -naphthollösung bestimmt werden.

Dem aus [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester und Hydrazin entstehenden Azopyrazolon ist die Formel:

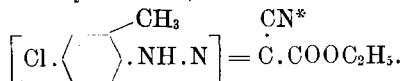


zuzuerteilen, die als Grundlage für die »Farbstoffchemie der Pyrazolone« anzusehen ist.

Chloriert man [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester, so spaltet sich der Dihydromethylenring, dann wird der aliphatische Teil des Moleküls zertrümmert, indem sich zuerst Oxalmonoester-[2-methylphenylhydrazon]-säure-{chlorid} bildet. Das nimmt in zweiter Linie noch ein weiteres Chlor auf, wobei Salzsäure frei wird. Diese Substitution trifft das in *para*-Stellung zur Hydrazingruppe befindliche H des Tolyrestes. Das Reaktionsendprodukt ist also Oxalmonoester-[2-methyl-4-chlor-phenylhydrazon]-säure-{chlorid}:



Die Stellung des Chlors bewiesen wir durch Analyse und Synthese. Zerlegt man das Chlorid durch saure Reduktion mittels Zinkstaub, so spaltet sich ein Monochlor-*o*-toluidin ab, welches, über sein Acetylderivat gereinigt, sich vollkommen identisch erwies mit dem von Reverdin und Crépieux¹⁾ und Lellmann und Klotz²⁾ aus Acet-*o*-toluid nach besonderem Verfahren hergestellten [*p*-Chlor]-acet-*o*-toluid. Um absolut sicher zu gehen, wählten wir noch einen zweiten Weg des Beweises: Behandelt man nach der Methode von Bülow und Neber³⁾ das Oxalester-[2-methyl-4-chlor-phenylhydrazon]-säure-{chlorid}* mit Cyankalium, so entsteht das Cyanid:



Wenn man andererseits synthetisch gewonnenes *p*-Chlor-*o*-toluidin diazotiert, mit Cyan-essigester kombiniert und das »labile« Kupplungsprodukt mit Eisessig am Rückflußkühler kocht, so erhält man genau das gleiche Cyanid. Also muß sich das Chlor mit Notwendigkeit in der *para*-Stellung befinden, q. e. d.

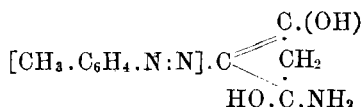
¹⁾ Reverdin und Crépieux, B. 33, 2499 [1900].

²⁾ Lellmann und Klotz, A. 231, 317 [1885].

³⁾ Bülow und Neber, B. 49, 2179 [1916].

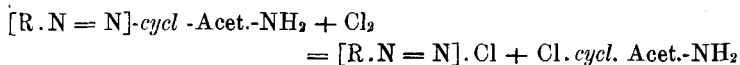
Behandelt man das Oxalmonoester-[2-methyl-4-chlor-phenylhydrazon]-säure-{cyanid} mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte, so laufen zwei Reaktionen neben einander her: 1) eine Spaltung, wobei der Hydrazonrest als Diazoniumnitrat abgespalten wird¹⁾, und 2) eine reine Nitrierung des Ausgangsmaterials, wobei anzunehmen ist, daß die stabile Form des [2-Methyl-4-chlor-6-nitro-anilin-azo]-cyan-essigesters entsteht.

Aus dem [*o*-Toluidin-azo]-*cyclo*-acetessigester haben wir nach bekannter Methode²⁾ das [*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid dargestellt:



Seine ungemein leichte Bildungsweise — man braucht den Ester mit wäßrigem Ammoniak nur in der Kälte stehen zu lassen — steht im vollen Einklang mit der neuen *cyclo*-Formel des Acetessigesters, so daß man die Reaktion geradezu als Hilfsmittel zur Unterscheidung normaler: $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ - und *iso*-Carbäthoxygruppen: $= \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ anwenden darf.

Eine Tatsache ist noch besonders erwähnenswert: es ist uns seither nicht gelungen, [*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid in das ihm entsprechende Oxalmonamid-[2-methyl-4-chlor-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} überzuführen; denn in diesem besonderen Falle wirkt Chlor in allererster Linie so, daß Diazoniumsalz gebildet wird, welches in reichlichen Mengen in der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden kann. Die Grundgleichung des Oxydationsvorganges ist durch:



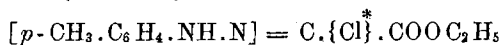
zu kennzeichnen.

Im Anschluß an die Untersuchungen über den [*o*-Toluidin-azo]-*cyclo*-acetessigester haben wir den [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester analogen Reaktionen unterworfen und durch Spaltung, Auf- und Umbau des gewonnenen »Chlorids« auch hier mit aller Schärfe beweisen können, daß sein Chlorierungsendkörper Oxalmonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} ist. Das zweite Chlor geht also in die *ortho*-Stellung des aromatischen Kernes.

¹⁾ Carl Bülow, B. 51, 399 [1918].

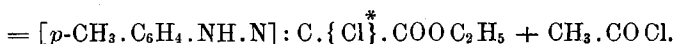
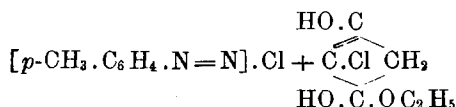
²⁾ Bülow, B. 32, 205 [1899].

Durch gemäßigtere Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester in Tetrachlorkohlenstoff kann man das im *p*-Tolylrest nicht substituierte Oxalmonoester-[*p*-tolylhydrazon]-säure-{chlorid}:



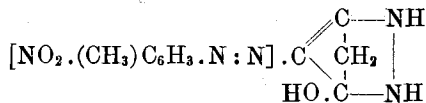
gewinnen.

Dieser Körper ist neben dem entsprechenden Phenyl- und *o*-Tolylhydrazon bereits 1892 von Favrel¹⁾ hergestellt worden (Schmp. 103—104°), indem er [*p*-Tolyldiazonium]-chlorid mit *α*-Chlor-acetessigester zusammenlegte. So wie nach Japp und Klingemann aus »Diazobenzol« und Methyl-acetessigester, unter Loslösung von Acetyl, sich das Phenylhydrazon des Brenztraubensäureesters bildet, so verläuft hier die Reaktion ganz ähnlich im Sinne der Gleichung:



Dieselbe Methode wandten Bowack und Lapworth²⁾, ohne, wie es scheint, die Favrel'schen Untersuchungen zu kennen, zur Bereitung des »*p*-Tolylhydrazonchlorids« an (Schmp. 99—100°). Auch sie chlorierten außerdem aber auch noch direkt, stellen jedoch die nicht stimmende Behauptung auf, daß unter keinen Umständen Chlor in den aromatischen Kern gehe.

Behandelt man Oxalmonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} mit konzentrierter Salpetersäure, so erhält man neben Diazoniumsalz in bemerkenswerten Mengen einen bei 143—144° schmelzenden [Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetessigsäureester, der sich leicht in ein ihm entsprechendes Azo-pyrazolon (Schmp. 234°) überführen läßt:



Diese Bildung beweist, daß unter bestimmten Bedingungen die sonst leicht zerreiße Azobindung intakt bleiben kann.

Läßt man auf die stabile Form des aus Oxalmonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} und Cyankalium entstan-

¹⁾ Favrel, C. r. 134, 1312—1313, C. 1902, II 187.

²⁾ Bowack und Lapworth, Soc. 87, 1863 [1905].

denen [*o*-Chlor-*p*-toluidin-azo]-cyan-essigesters in kalter, alkoholischer Lösung Chlor einwirken, so wird auch aus ihm — als erstes Beispiel dieser größeren Gruppe chemischer Verbindungen — in besonders glatter Weise Diazoniumchlorid losgelöst und weiterhin sogar noch die Cyangruppe des Cyan-essigesters zerstört; denn es gelang, abgespaltenes Ammoniumchlorid in Mengen zu isolieren. Diese neuen Spaltungsreaktionen sollen besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zum Schluß haben wir auch [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid hergestellt: $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N}] \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{C.NH}_2 \end{array} \text{CH}_3$. Es ist

gegen konzentrierte, kalte Salpetersäure viel beständiger als der Ester und geht dabei aber leicht in [*o*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetessigsäure-amid vom Schmp. 211—212° über. Chloriert man ersteres, so bildet sich, im scharfen Gegensatz zum *o*-Toluidinkörper, ein schwer lösliches, rein weißes (!) Oxalmonamid-[2-chlor-*p*-tolyl-hydrazon]-säure-{chlorid}. Auch in diesem Falle sprengt das Halogen zuerst den cyclisch-aromatischen Kern und tritt dann erst an Stelle des *o*-Wasserstoff-Atomes. Er ist der zweite Repräsentant dieser neuen Gruppe ungemein reaktionsfähiger Verbindungen¹⁾, die eine Fülle neuer Synthesen voraussehen lassen.

Die Versuche und ihre Ergebnisse:

[*o*-Toluidin-azo]-acetessigester.

Die Darstellung dieses Körpers ist in der Literatur 1908 von Bülow und Schaub²⁾ eingehend beschrieben. Er selber wurde später noch zweimal zu besonderen Synthesen benutzt: von Bülow und Hecking³⁾ zur Darstellung von [Arylamin-azo]-isoxazon, das bald darauf in einen Repräsentanten der entsprechenden färbereitechnisch wichtigen Azo-pyrazolone umgewandelt werden konnte.

Verfährt man im großen und ganzen nach dem zuerst beschriebenen Verfahren, trägt jedoch Sorge, möglichst konzentrierte Diazoniumsalzlösungen aus allerreinstem *o*-Toluidin anzuwenden und niemals bei Verkuppeln »milchige Trübungen« auftreten zu lassen (l. c.: 2359), so erhält man aus 134 g Base 280 g = 90 % der Theorie eines sehr reinen, krystallinischen [*o*-Toluidin-azo]-acetessigesters, d. h. 10 % mehr als früher. Die Eigenschaften des hellgelben Körpers sind noch

¹⁾ Bülow und Neber, B. 46, 2040 [1913].

²⁾ Bülow und Schaub, B. 41, 2355 [1908].

³⁾ Bülow und Hecking, B. 44, 246 und 474 [1911].

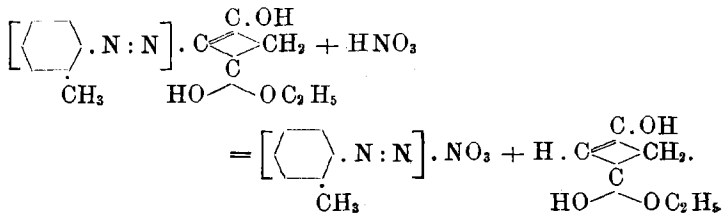
nicht beschrieben. Sein Schmelzpunkt liegt, auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus schwach verdünntem, gewöhnlichem Alkohol, bei 52°, während Bülow und Schaub 67° angegeben haben. Daß solche Differenzen mit dem Molekularbau zusammenhängen, liegt auf der Hand, denn ähnliche Erscheinungen beobachtet man ja auch bei dem weiter hinten genannten [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol, Äther und Paraldehyd sehr gut löslich, noch leichter aber in Aceton, Chloroform und Benzol, und selbst siedendes Ligroin nimmt sie in relativ großen Mengen auf. Am besten wird sie durch Umkrystallisieren aus etwa 70-prozentigem Weingeist, unter Zusatz von wenig Tierkohle, gereinigt. Siedendes Wasser löst nur Spuren des Azokörpers, der durch kurzes Kochen mit verdünnter Kalilauge (1-proz.) leicht verseift wird. Aus der so erhaltenen, rein gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz der [*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure in langen, gelben, seidenglänzenden Nadeln ab.

Sehr interessant ist das Verhalten des Azoesters gegen konzentrierte Salpetersäure. Übergießt man ihn damit, so gehen die Krystalle unter schwachem Erwärmen sofort in ein grünlich-oranges Öl über. Kühlt man dann gleich ab und verdünnt mit kaltem Wasser, so wird es zäh und gelb und setzt sich beim Schütteln an den Wänden des Gefäßes fest. In 96-proz. Alkohol löst sich das Harz beim Kochen. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich endlich das Nitrierungsprodukt in Nadeln ab.

In der ersten, vom »Öl« abgegossenen, dann abfiltrierten, verdünnt-salpetersauren Mutterlauge läßt sich unschwer Diazoniumsalz in relativ größeren Mengen nachweisen; denn kuppelt man es in sodaalkalischer Lösung mit 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure R, so erhält man sofort einen schönen, dem Ponceau R ähnlichen Farbstoff, der sich nach und nach in orangen Flocken ausscheidet.

Der Zerfall des [*o*-Toluidin-azo]-acetessigesters vollzieht sich demnach in zwei oder drei Phasen: 1. Nitrierung; 2. Zerfall in [Aryldiazonium]-nitrat und einen cyclo-aliphatischen Teil: Acetessigester, dessen Veränderungen zunächst dahingestellt bleibt, im Sinne der Gleichung:



Die etwaige Nitrierung des Arylkernes ist hierbei außer Acht gelassen. Die Aufspaltung ist eine Erweiterung der von Schmidt für die gemeinen Azofarbstoffe¹⁾, und von Bülow und Haas²⁾ für die Azo-pyrazolon- und -isazoxolon-Kombinationen beschriebenen Zerlegungen, und für die Klasse der aromatisch-cyclo-aliphatischen Enolverbindungen bis jetzt nur ein einziges Mal von den beiden letztgenannten Chemikern beobachtet und gekennzeichnet durch den kurzen Satz (l. c. 2662: »Bei einem zweiten Versuch wurde — (bei der Aufspaltung des-[Anilin-azo]-acetessigesters) — etwas Diazobenzol nach bekannten Methoden nachgewiesen«).

[*o*-Toluidin-azo]-acetessigester ist auch in kaltem Eisessig sehr leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit entsprechenden Mengen Salpetersäure, so tritt die Nitrierung des Ausgangsmaterials, gegenüber dem Spaltungsbestreben, in den Vordergrund. Der innere Vorgang ist äußerlich dadurch gekennzeichnet, daß die zuerst schwach gelbe Lösung unter geringer Wärmeentwicklung auch hier grünlich-gelb wird. Verdünnt man dann mit Wasser, so fällt das Nitrierungsprodukt zunächst milchig-ölig aus. Beim Schütteln ballt es sich zusammen, wird mit Wasser gewaschen und dann aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln, die sich beim Erkalten nach kurzer Zeit abzuscheiden beginnen und bei 135—136° schmelzen. Nach dem Wiedererstarren zeigen sie einen um 2° niederen Schmelzpunkt.

Daß die neue Verbindung tatsächlich ein im Benzolkern nitrierter [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester ist, konnte qualitativ mit restlichen 0.01 g nachgewiesen werden: Man löst sie in zwölf Tropfen Eisessig, fügt 2 Tropfen Hydrazin-Hydrat hinzu und erhitzt mittels kleiner Stichflamme einige Minuten zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche [Nitro-*o*-toluidin-azo]-3-methyl-pyrazolon in gelborangen, kurzen, wohlausgebildeten Nadelchen ab. Sie werden auf Ton gestrichen, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und schmolzen nun bei 223—224° unter Zersetzung. Umkrystallisiert aus siedendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, erhält man feine lange Nadeln, die denselben Schmelzpunkt haben.

In den wäßrigen Anteilen des Versuches befinden sich in diesem Falle nur geringe Mengen des abgespaltenen Diazoniumsalzes.

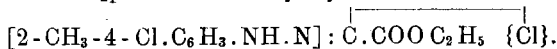
Die gelbe konzentriert-schwefelsaure Lösung des Esters zeigt an sich keine charakteristischen Erscheinungen. Die gelöste Substanz

¹⁾ Schmidt (Bonn), B. 38, 3201 [1905].

²⁾ Bülow und Haas, B. 43, 2647 [1910].

läßt sich durch bald folgenden Eiszusatz wieder unverändert ausfallen.

Oxalmonoester-[*p*-chlor-*o*-tolylhydrazon]-säure-{chlorid}.



Leitet man in eine von außen abgekühlte Lösung von 100 g [*o*-Toluidin-azo]-acetessigester in 600 ccm Alkohol unter heftigem Turbinieren einen starken Strom trockenen Bombenchlors ein, so erfolgt nach etwa 45 Minuten die Abscheidung des krystallinischen »Säurechlorids«. Beginnt dann das Ganze zu einem dicken Brei zu erstarren, der sich nur noch schlecht verrühren läßt, so nutschts man ihn ab und wäscht ihn zweimal mit wenig 50-proz. Alkohol nach. In die Mutterlauge wird wieder unter Kühlung Chlor eingeleitet, der gebildete Niederschlag aufs neue abgeutscht und gewaschen. Man verfährt mit den jeweiligen Filtrationen noch zwei- bis dreimal in der gleichen Weise.

Die erste ausgiebige Abscheidung ist gelblichweiß mit einem Stich ins grüne. Da sie im Kern noch nicht chloriertes Oxalmonoester-[*o*-tolylhydrazon]-säure-{chlorid} enthält, so löst man sie, zur Vervollständigung der »Chlorierung«, in möglichst wenig siedendem Alkohol und leitet in die nicht gekühlte Solution, unter sonst gleichen Umständen, langsamer Chlor ein, bis das Chlorid krystallinisch ausgefallen ist.

Wiederholt man die Operation ein zweites Mal und läßt dann die Reaktionsflüssigkeit, in Eiswasser gestellt, erkalten, so genügt das gewonnene Präparat allen Wünschen an Reinheit. Die übrigen vier Abscheidungen sind von vorne herein fast weiß oder haben einen kleinen Strich nach bräunlich hin. Bei ihnen genügt ein einmaliges Nachchlorieren. Krystallisiert man dann zum Schluß die Gesamtrohausbeute nochmals aus Alkohol oder Eisessig um, so bildet das reine »Oxalester-hydrazonchlorid« feine, glänzende, farblose Nadelchen, die bei 110° schmelzen. Ausbeute: 60 g = 52 % der Theorie.

Das Chlorid ist leicht löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, fast noch besser in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, recht gut in heißem Alkohol und in etwa 80-proz. siedender Essigsäure, gut in Äther und etwas schwerer in kochendem Ligroin. Am besten ist es aus denjenigen Mitteln umzukrystallisieren, die sich mit Wasser mischen lassen.

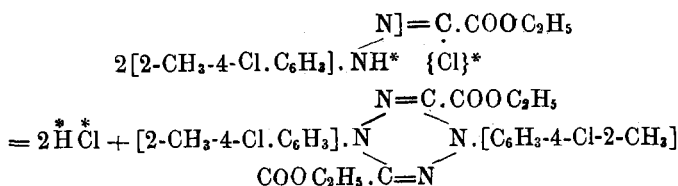
Von konzentrierter Schwefelsäure wird die farblose Substanz zu allererst mit intensiv gelber Farbe (Halochromie) aufgenommen, die wohl dadurch zu erklären ist, daß sich H₂SO₄ locker an den Hydrazonrest anlagert. Bereits nach wenigen Sekunden verliert sie indes-

sen an Stärke und geht nach und nach in ein schmutziges, farbschwaches Bräunlichgrün über. Gießt man nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. die »Schmelze«¹⁾ in Eiswasser, so bekommt man eine milchige Trübung, aus der sich langsam feinste, weiße Nadeln abscheiden. Sie schmelzen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 109° .

Erhitzt man die schwefelsaure Lösung auf etwa 100° , so wird sie schließlich hellbraun und gibt nun auf Zusatz von Eiswasser keine »milchige Trübung« mehr. — Eisenchlorid erzeugt weder in saurer, noch in alkoholischer Lösung des Hydrazonsäurechlorids charakteristische Reaktionen.

Überschüttet man die Substanz mit eiskalter, konzentrierter Salpetersäure, so färben sich die Krystalle zunächst intensiv gelb. Dann beginnt langsam eine Verschmierung, und endlich sind sie in ein braunes Öl übergegangen, das auf der rotbraun gewordenen Säure schwimmt. Verdünnt man nun das Ganze mit Wasser und äthert aus, so läßt sich im ungefärbten Anteil relativ viel Diazoniumsalz nachweisen. Der Hydrazonrest ist also — wenigstens teilweise — in [R.N:N].NO₂ umgewandelt worden. Diese »Oxydationsspaltung« tritt — dem Verhalten des [o-Toluidin-azo]-acetessigesters analog. — gegenüber einem einfachen Nitrierungsprozeß zurück, wenn man das Chlorid zuerst in Eisessig aufnimmt, dann erst in der Kälte Salpetersäure hinzufügt. Wird jetzt verwässert und ausgeäthert, so enthält die ungefärbte saure Lösung nur gerade noch nachweisbare Spuren von Diazoverbindung, während alles Übrige in den Äther gegangen ist.

Die Überführung des Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorids} mittels verdünnter Natronlauge, unter Abspaltung von HCl, in das entsprechende Tetrazon, der Gleichung:



gemäß, nach dem Verfahren von Lapworth und Bowack²⁾ und Bülow und Neber³⁾ soll bei gehäuften Material späteren zusammenfassenden Untersuchungen dieser Körperklasse überlassen bleiben.

¹⁾ Technisch-chemischer Ausdruck für irgend welche Lösungen organischer Körper in konzentrierter Schwefelsäure.

²⁾ Lapworth und Bowack, Soc. 87, 1867 [1905].

³⁾ Bülow und Neber, B. 45, 3738 [1912]; 49, 2186 [1916].

0.1883 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1502 g Sbst.: 0.2645 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1632 g Sbst.: 17.1 ccm N (20°, 738 mm). — 0.1712 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 736 mm). — 0.1471 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 741 mm). — 0.1738 g Sbst.: 0.17049 g AgCl. — 0.1543 g Sbst.: 0.1599 g AgCl. — 0.1745 g Sbst.: 0.1814 g AgCl.

C₁₁H₁₂O₂N₂Cl₂. Ber. C 47.99, H 4.40,
 Gef. » 48.17, 48.03, » 4.18, 4.29,
 Ber. N 10.19, Cl 25.79.
 Gef. » 10.11, 10.26, 11.67, » 25.64, 25.71, 24.27.

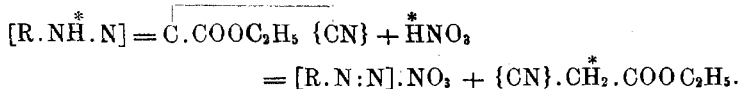
Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon]-säure-
 {cyanid}, [4-Cl-2-CH₃.C₆H₃.NH.N] = C.COO C₂H₅ {CN}, aus dem
 »Chlorid«.

5 g Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} werden in 60 ccm absolutem, frisch über Kalk destilliertem Alkohol gelöst und der noch heißen Lösung eine kalte von 1.4 g reinen Kaliumcyanids in 4 ccm kaltem Wasser hinzugefügt. Das Gemisch färbt sich sofort rot. Eine halbe Minute später erfolgt die Abscheidung eines dicken Krystallbreies. Man läßt das Ganze 15 Minuten stehen, kühlt mit Eis und saugt das Kondensationsprodukt ab. Es wird mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser, um anorganische Salze zu entfernen, nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das gebildete Hydrazon des Cyanglyoxylsäureesters zuerst aus genügend Eisessig, dann aus viel Alkohol um und erhält auf diese Weise schöne, glänzende, goldgelbe Nadeln, die bei 163.5° schmelzen. Ausbeute 3.8 g = 70 % der Theorie.

Das Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon]-säure-{cyanid} löst sich leicht in heißem Benzol, nicht leicht in Äther, gut in kaltem Aceton, erhitztem Eisessig und in Essigester, schwer in siedendem Alkohol, ganz schlecht in Ligroin, am besten wohl in Pyridin, woraus man es durch Petroläther-Zusatz wieder ausfällen kann. In warmer, stark verdünnter Lauge löst es sich unschwer reingelb auf, wird daraus aber durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder abgeschieden, ein Beweis, daß Verseifung nicht eingetreten ist. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Cyan-glyoxylsäureester-[chlor-tolyhydrazon] ebenfalls mit rein gelber Farbe auf. Gießt man die Lösung in Wasser, filtriert den ausgeschiedenen Körper ab, wäscht ihn mit verdünntem Alkohol aus und krystallisiert ihn dann aus Eisessig um, so ist das zurückgebliebene Präparat schon wieder fast rein, da es bei 160° schmilzt.

Charakteristisch ist sein Verhalten gegen reine, konzentrierte Salpetersäure: Es löst sich in ihr in der Kälte nur schwer; er-

wärmt man das Gemisch aber auf etwa 40—50°, so geht es rötlich-gelb in Lösung und scheidet sich nun, als veränderte Substanz (Nitrierungsprodukt), beim Abkühlen zum größten Teil wieder aus. Saugt man sie auf Ton ab und wäscht sie mit wenig Alkohol aus, so schmilzt sie bei 121—122°. Verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und filtriert das Ausgeschiedene ab, so läßt sich im farblosen Filtrat relativ viel Diazoniumsalz nachweisen. Also auch die Cyanester-Kombinationen zerfallen nach dieser neuen Beobachtung, trotzdem man sie als wahre Hydrazone anzusehen gelernt hat, in primärer Reaktion durch HNO₃ im Sinne der Gleichung:



Es wäre wünschenswert, tieferen Einblick in die Wirkungsweise der Salpetersäure auf die verschiedenen Repräsentanten dieser Gattung chemischer Verbindungen zu bekommen.

0.1364 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1404 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1381 g Sbst.: 19.8 ccm N (21.5°, 738 mm). — 0.1434 g Sbst.: 0.0779 g AgCl.

C₁₂H₁₂O₂N₃Cl, Ber. C 54.22, H 4.56, N 15.83, Cl 13.35.
Gef. » 53.65, 54.00, » 3.94, 4.32, » 15.82, » 13.44.

Aufspaltung des Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenyl-hydrizon]-säure-{chlorids} durch Reduktion.

10 g des »Chlorids« werden in 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann fügt man 10 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und trägt im Laufe von 45 Minuten 8 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Die Lösung färbt sich dabei gelb und ist nach 4 Stdn. farblos geworden, nachdem man währenddessen noch jede halbe Stunde 1 ccm Säure hinzugegeben hat. Nun wird sie von ungelöst gebliebenem Zink abfiltriert, der Rückstand mit Weingeist gewaschen, das Filtrat mit Wasser verdünnt und zur Abscheidung der Base mit genügend Alkali versetzt. Letztere äthert man aus, trocknet den Extrakt scharf mit geglühtem Kaliumcarbonat, destilliert auf dem Wasserbade Alkohol und Äther ab und acetyliert das hinterbleibende Öl, indem man eben genügend Acetylchlorid hinzufügt und einige Minuten in heißem Wasser erwärmt. Nachher werden 20 ccm Eisessig, 50 ccm Wasser und etwas Tierkohle hinzugegeben und das Ganze so lange gekocht, bis überschüssiges Chlorid zerstört worden ist. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten feinste, weiße Nadeln aus, die bei 140° schmelzen.

Dieser bei 140° schmelzende Körper stimmt mit synthetisch dargestelltem 4-Chlor-2-methyl-acetanilid in allen seinen Eigenschaften überein. Beim Chlorieren des [*o*-Toluidin-azo]-acetessigesters ist also ein Atom Chlor in die *para*-Stellung des aromatischen Kernes gegangen.

Auf den durch die Reduktionsspaltung losgelösten aliphatischen Rest, der sich in den alkalischen Anteilen des Versuches vorfinden wird, da man annehmen darf, daß die Estergruppe verseift worden ist, haben wir vorläufig unsere Untersuchung noch nicht ausgedehnt.

0.1430 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 9.8 ccm N (21.5°, 738 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.1200 g AgCl.

C₉H₁₀ONCl. Ber. C 58.84, H 5.49, N 7.63, Cl 19.32.

Gef. » 58.89, » 5.67, » 7.86, » 19.20.

Darstellung des Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenyl-hydrazon]-säure-{cyanids} durch Kupplung von [4-Chlor-2-methyl-phenyldiazonium]-chlorid mit Cyan-essigester.

Das Ausgangsmaterial für die Versuche ist 4-Chlor-2-methyl-[acetanilid]. Es wird am einfachsten nach der Methode von Reverdin und Crépieux¹⁾ hergestellt, indem man Acet-*o*-toluid in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Salzsäure und Natriumchlorid, bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur chloriert. Um einen schmelzpunkt-reinen Endkörper zu erhalten, ist es nötig, das Rohprodukt aus Alkohol oder Benzol-Ligroin-Gemisch mehrere Male umzukristallisieren. Dann wird es durch 4-stündiges Kochen am Rückflußkühler mit überschüssiger Salzsäure verseift. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Base in schwach gefärbten, feinen Nadelchen aus, die abgesaugt und getrocknet, direkt weiter verarbeitet werden können.

3 g dieses Salzes werden in 17 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert und mittels angesäuerter, eiskalter Natriumnitritlösung diazotiert. Dabei darf die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit bis 20° steigen, ohne daß sich das gebildete »Diazoniumchlorid« zu zersetzen beginnt. Die klare Lösung, in der sich unter diesen Umständen keine störende Diazoaminoverbindung befindet, läßt man dann ganz langsam einlaufen in ein Gemisch von 1.9 g Cyan-essigester und 137 ccm Alkohol, dem 30.7 g kristallisiertes Natriumacetat in Substanz hinzugefügt worden waren. Dabei ließen wir die Temperatur nicht über 1° steigen. Währenddessen löst sich jenes allmählich auf, während sich gleichzeitig der Kupplungskörper [4-Chlor-2-

¹⁾ Reverdin und Crépieux, B. **33**, 2499 [1900]; Lellmann und Klotz, A. **231**, 317 [1885].

methyl-phenylhydrazon]-cyan-glyoxylsäureester in hellgelben Kryställchen, gemischt mit Natriumchlorid, abscheidet. Die Wechselwirkung ist beendet, wenn man ein paar Tropfen des Gemisches auf ein Uhrglas bringt, alles Hydrazon mit einigen Körnchen Natriumchlorid »aussalzt«, das Ganze auf Filtrierpapier bringt, den farblosen Auslauf mit einer stark alkalischen R-Salzlösung betupft und dabei kein ponceauroter Flecken entsteht. Anderenfalls muß man das Gemisch weiter stehen lassen, bis man sich vom völligen Zusammenschluß der Wirkungskörper überzeugt hat. Dann erst wird die Verbindung abgenutscht, zur Entfernung anorganischer Anteile mit viel Wasser nachgewaschen und endlich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ausbeute 4.1 g.

Diese labile Form des [4-Chlor-2-methyl-anilin-azo]-cyan-essigesters schmilzt bei 106.5°, wobei sie in die stabile, bei 163.5° schmelzende übergeht¹⁾. Letztere erhält man ohne Schwierigkeit, wenn man die primäre Verbindung in Eisessig löst und die Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler kocht. Das dann beim Erkalten auskrystallisierte Präparat stimmt in allen seinen Eigenschaften vollkommen mit dem aus Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} und Cyankalium erhaltenen überein. Eine Mischprobe beider zeigt den gleichen Schmp. 163.5°, so daß kein Zweifel an der Identität beider sein kann.

0.1272 g Sbst.: 0.2604 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1392 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 731 mm). — 0.1623 g Sbst.: 0.878 g AgCl.

C₁₂H₁₂O₂N₂Cl. Ber. C 54.22, H 4.56, N 15.83, Cl. 13.35.

Gef. • 54.13, • 4.41, • 15.93, • 13.38.

[*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid.

Die ersten Versuche zur Darstellung dieses »Säureamids« mißlingen gänzlich. Sättigt man konzentrierte Lösungen von [*o*-Toluidin-azo]acetessigsäure-ester in hochprozentigem oder absolutem Alkohol mit gasförmigem Ammoniak, so erhält man das Ausgangsmaterial in verunreinigtem Zustande zurück. Die Umwandlung des Esters erfolgt, wie sich aus diesen Beobachtungen ergeben hat, nur bei Gegenwart einer genügenden Menge Wasser.

15 g feinst gepulverten Esters übergießt man in einer Stöpselflasche mit 25 ccm 96-prozentigem Alkohol und 60 ccm wäßrigem Ammoniak und schüttelt das Gemisch tüchtig durch. Schon nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einer fast festen Masse. Man läßt sie indessen noch acht Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man nach zwei Tagen 25 ccm Alkohol, nach vier Tagen nochmals 25 ccm und nach sechs Tagen 50 ccm hinzufügt und immer aufs neue für gute Durchmischung sorgt. Abgesaugt und einigemal mit 50-proz.

¹⁾ C. Bülow und P. Neber, B. 49, 2179 [1916].

Weingeist gewaschen, erhält man einen Körper, der zum allergrößten Teil in heißem Spiritus recht gut löslich ist. Durch fraktionierte Krystallisation gelangt man zu zwei Körpern. Der eine, in nur ganz geringen Mengen erhalten, ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Seine Untersuchung ergab, daß er das Ammoniumsals der [*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure ist. Es schmilzt unter Zersetzung und Tiefbraunfärbung bei 202° und löst sich in wäßrigem Pyridin sehr leicht auf, während es in reinem nur gallertartig wird. Chlorwasserstoff scheidet aus sehr stark verdünnten pyridinigen Lösungen die freie Säure in grünlich-gelben Flocken ab, die sich in feinst verteilter Form ohne Schwierigkeit in Bicarbonatlauge lösen. Das gebundene Ammoniak läßt sich unschwer durch Neßlersches Reagens erkennen. Krystallisiert man das bei 202° schmelzende Präparat aus starker Essigsäure um, so erhält man die freie [*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure in schönen, grünlich-gelben, langen, glänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 137—138° liegt.

Der bei weitem größte Teil des ersten Rohproduktes ist das gewünschte [*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid vom Schmp. 142°. In seinem Verhalten gegen Pyridin unterscheidet es sich scharf von dem Salz der Säure: Das »Amid« löst sich darin mit Leichtigkeit, wird aber durch Wasserzusatz, im Gegensatz zu jenem, vollkommen wieder abgeschieden.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol ist es analysenrein. Man erhält es so in goldgelben, breiten Nadeln. Ausbeute: 6.8 g = 52 % der Theorie.

[*o*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid löst sich außerdem ziemlich gut in siedendem Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in Essigester, in kochendem Benzol, heißem Aceton und kaltem Chloroform, schwierig in Ligroin und nur wenig besser in Schwefelkohlenstoff.

Übergießt man das Amid mit konzentrierter Salpetersäure und erwärmt die Mischung auf etwa 45°, so geht es mit grünlich-gelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein [Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetessigamid aus, das in Alkohol schwer, besser löslich in siedendem Eisessig ist. So umkrystallisiert, schmilzt das Präparat bei 243—244°. In der ersten salpetersauren Lösung läßt sich nur wenig Diazoniumsals nachweisen. Dies bildet indessen die Hauptmenge, wenn man das Amid in alkoholscher Suspension mit Chlor behandelt.

0.1291 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 25 ccm N (17°, 728 mm).

C₁₇H₁₃O₂N₃. Ber. C 60.24, H 5.98, N 19.18.

Gef. » 60.40, » 5.74, » 18.83.

bei sich eine relativ beträchtliche Menge Diazoniumsalz bildet. Der Reaktionsverlauf vollzieht sich noch glatter, als im erstgenannten isomeren Falle. Der neue [Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetessigester schmilzt bei 143—144°. Er ist durch Hydrazin in eisessigsaurer Lösung leicht in das ihm entsprechende {3-Methyl}-4-nitro-toluidin-azo]-pyrazolon, Schmp. 234°, überzuführen, das in Alkohol viel leichter löslich ist, als die gleiche bei 223—224° unter Zersetzung schmelzende *ortho*-Verbindung. Die Diazoniumlösung bildet mit R-Salz eine Wolle ponceaurot färbende Azoverbindung.

Oxalmonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-
{chlorid}, [2-Cl-4-CH₃.C₆H₃.NH.N]: C.COOC₂H₅ {Cl}.

Das »Chlorid« wird genau nach demselben Verfahren dargestellt, wie es ausführlich bei der entsprechenden *o*-Tolylhydrazon-Verbindung beschrieben worden ist. Die Ausbeute an reinem Hydrazonsäurechlorid beträgt 60 % der Theorie. Einen von vornherein einheitlicheren Körper — allerdings in etwas geringerer Quantität — erhält man, wenn die Chlorierung in acetonger Lösung vorgenommen wird. Man braucht dann das gesamte Rohprodukt nur ein einziges Mal in Alkohol nachzuchlorieren und aus Eisessig umzukristallisieren, um sofort ein analysenreines Präparat zu bekommen. Schmp. 100°.

Der » α -{Chlor}- α -[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-glyoxylsäureester ist, ohne Veränderung zu erleiden, besonders leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, gut in siedendem Alkohol, heißem Eisessig und fast ebenso leicht in kochendem Ligroin und kann ohne Eingriff lange Zeit mit Wasser gesotten werden.

Eisenchlorid-Zusatz verändert seine alkoholische Lösung nicht.

Über sein Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure haben schon Richter und Münzer (l. c.) berichtet.

Auch aus diesem »Chlorhydrazonsäureester« läßt sich durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, am besten im Wasserbade bei 45°, Diazoniumsalz abspalten. Wenn sich bei dem Versuch aus den rein weißen Krystallen ein bräunliches, auf der Säure schwimmendes Öl gebildet hat, dann verdünnt man mit Wasser und filtriert. Das Filtrat, in stark sodaalkalischer Lösung mit H-Säure kombiniert gibt ein Farbsalz, das sich in dunklen Flocken abscheidet. Sie lösen sich in warmem Wasser leicht mit tief blauerer Farbe auf.

0.1648 g Sbst.: 0.2898 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1823 g Sbst.: 0.3215 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 13.9 ccm N (14°, 753 mm). — 0.1680 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 737 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.1559 g AgCl. — 0.1427 g Sbst.: 0.1484 g AgCl.



Ber. C 47.99, H 4.40, N 10.19, Cl 25.79.
 Gef. » 47.96, 48.02, » 4.33, 4.38, » 10.41, 10.35, » 25.61, 25.73.

Oxalmonoester-[4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid},
 $[4-CH_3.C_6H_4.NH:N] : C.COOC_2H_5 \{Cl\}.$

Man löst 5 g [*p*-Toluidin azo]-acetessigester in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, kühlt die Lösung in Eiswasser ab und leitet Bombenchlor (etwa 180—200 Blasen in der Minute) ein. Dabei färbt sich die Flüssigkeit grünschwarz. Nach 20 Minuten betrug die Gewichtszunahme 0.7—0.8 g. Dann unterbricht man den Versuch. Er bleibt einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dabei entweichen reichliche Mengen von Chlorwasserstoff. Nachher läßt man die grüngelb gewordene Flüssigkeit in flacher Schale verdunsten, wobei gelbe Krystalle zurückbleiben. Sie werden zuerst in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Tierkohle 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, die gelöste Substanz durch genügend Wasser ausgefällt und dann noch zweimal aus Weingeist umkrystallisiert. Man erhält das im aromatischen Kern nicht substituierte »Hydrazonsäure-chlorid« auf diese Weise in langen, reinweißen, verfilzten Nadeln, die bei 101—101.5° schmelzen. Ausbeute 2.6 g = 51 % der Theorie.

Es ist sehr leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, in siedendem Alkohol und heißem Eisessig, schwer, aber immerhin noch gut, in kochendem Ligroin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Monochlorid mit zuerst rein gelber Farbe aufgenommen und während dessen durch Wasser unverändert ausgefällt. Läßt man die Lösung aber längere Zeit stehen, so verfärbt sie sich, indem sie in braungelb übergeht, wobei tiefere Zersetzung der gelösten Substanz stattfindet. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt, ähnlich wie bei den im Kern substituierten Homologen, »Diazoniumspaltung«. Alkali führt das Oxalmonoester-[4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} in Ditolyl-[tetrazin]-dicarbonsäureester über.

0.1507 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1665 g Sbst.: 17.3 ccm N (15°, 728 mm). — 0.1581 g Sbst.: 0.0967 g AgCl. — 0.1565 g Sbst.: 0.0923 g AgCl.

$C_{11}H_{13}O_2N_2Cl.$ Ber. C 54.87, H 5.45, N 11.65, Cl 14.74.
 Gef. » 55.02, » 5.44, » 11.64, » 15.13, 14.59.

Oxalmonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-
 $\{cyanid\}, [2-Cl-4-CH_3.C_6H_4.NH.N] : C.COOC_2H_5 \{CN\}.$

Das Verfahren zur Darstellung der » α -{Cyan}- α -[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-glyoxylsäureesters« schließt sich eng an das beim

»o-Tolyhydrazon« beschrieben an, indem man Cyankalium auf Oxalmonoester-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} einwirken läßt. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Eisessig um, so erhält man die reine Substanz in goldgelben, glänzenden Nadeln, die bei 160° schmelzen. Ausbeute 65 % der Theorie.

Dieses »Cyanid« löst sich sehr leicht in Pyridin, leicht in kaltem Chloroform, gut in Benzol, heißem Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, in siedendem Aceton und Eisessig, schwieriger in Äther und Alkohol, schlecht in Ligroin und langsam in konzentrierter Schwefelsäure mit reingelber Farbe. Scheidet man es aus letzterem durch Wasserzusatz wieder aus, so schmilzt die abfiltrierte, gewaschene und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Verbindung bei 106°.

Konzentrierte Salpetersäure wirkt nitrierend und spaltend auf das Hydrazon. Das abgetrennte Diazoniumsalz, mit R-Salz gekuppelt, liefert einen ponceauroten Farbstoff.

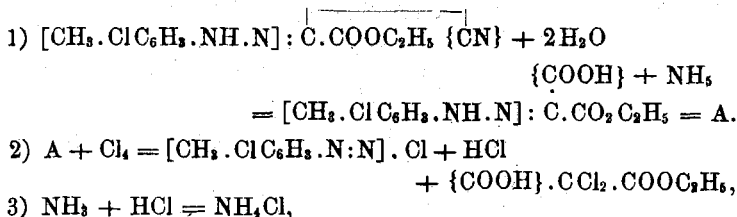
In verdünnter Kalilauge löst sich »Cyan-glyoxylsäure-hydrazon« gelb auf. Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung scheidet seine »labile Form« in krystallinischen Flocken aus. Zur Erläuterung und Erklärung der molekularen Vorgänge dieser Reaktion verweisen wir auf die Arbeit von Bülow und Neber: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} ¹⁾.

Interessant ist auch das Verhalten unseres Hydrazons gegen Chlor. Leitet man in seine kalte, alkoholische Suspension unter Wasserkühlung einen lebhaften Chlorstrom, so geht es unter Erwärmung, die bis auf 40° steigen darf, in Lösung. Dabei nimmt die Intensität der Färbung ab. Dann beginnen »weiße Kryställchen« auszufallen. Nach weiteren 5 Minuten unterbricht man die Chlorzufuhr, kühlt das Ganze ab und läßt es einige Stunden stehen. Dann wird die Ausscheidung abgenutscht. Im farblosen Filtrat finden sich beträchtliche Mengen des [2-Chlor-4-diazonium]-chlorids, das durch Kuppelung 1) mit α -Naphthylamin in salzsaurer, 2) mit β -Naphthol in essigsaurer, 3) mit Resorcin und 4) R-Salz in sodaalkalischen Lösungen charakterisiert wurde. Verbindung 1) ist in alkoholisch-salzsaurer Lösung fuchsinrot und schlägt, mit Natriumacetat versetzt, nach braungelb um; 2) krystallisiert in glänzenden, dunkelroten Nadeln, die abgenutscht und mit 70-prozentigem Alkohol gewaschen bei 171—172° schmelzen; 3) ist gelbbraun und wird durch Übersättigen mit Essigsäure braungelb und 4) ist ein leuchtend roter Farbstoff der Ponceaureihe. Die Natur jener »weißen, krystallinischen Ausschei-

¹⁾ Bülow und Neber, B. 49, 2179—2203 [1916].

« wurde erkannt. Sie sublimiert, ohne zu schmelzen, löst sich in Wasser ungemein leicht auf, und gibt mit Neßlers Reagens eine dicke Fällung, ist also Ammoniumsalz.

Demnach verläuft die Spaltung im Sinne der Gleichungen:



wobei sich der gebildete Dichlor-malon-{säure}-monoester wohl noch weiter zerlegen wird.

Die Reaktion soll auf andere aliphatisch-aromatische Cyan-essig-ester-Kombinationen übertragen werden.

0.1435 g Sbst.: 0.2845 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 20 ccm N (22°, 740 mm). — 0.1557 g Sbst.: 0.0842 g AgCl.

C₁₂H₁₂O₂N₃Cl. Ber. C 54.22, H 4.51, N 15.83, Cl 13.35.
Gef. » 54.07, » 4.54, » 16.00, » 13.39.

Aufspaltung des α-{Chlor}-α-[2-chlor-4-methyl-phenyl-hydrazon]-glyoxyssäureesters durch Reduktion.

Sie vollzieht sich unter denselben Versuchsbedingungen, wie beim Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid}. Dabei wird die Bindung zwischen den benachbarten Hydrazon-Stickstoffen gesprengt und 2-Chlor-4-methyl-anilin abgetrennt. Nach seiner Acidylierung mittels Chloracetyl und Eisessig und Reinigung des Rohproduktes durch Umkrystallisieren aus Alkohol, schmilzt das gewonnene 2-Chlor-4-methyl-anilid in völliger Übereinstimmung mit der Literaturangabe bei 114°.

0.1240 g Sbst.: 0.2678 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.116 g Sbst.: 8.4 ccm N (24°, 730 mm). — 0.1430 g Sbst.: 0.1126 g AgCl.

C₉H₁₀ONCl. Ber. C 58.84, H 5.49, N 7.63, Cl 19.32.
Gef. » 58.90, » 5.37, » 7.82, » 19.48.

Darstellung des Oxalmonoester-[4-chlor-2-methyl-phenyl-hydrazon]-säure-{cyanids} aus diazotiertem 2-Chlor-4-methyl-anilin und Cyan-essigester.

Die als Ausgangsmaterial dienende Base wurde nach dem Verfahren von Reverdin und Crépieux (l. c. 2500) hergestellt, in der gleichen Weise wie das isomere 2-Methyl-4-chlor-anilin diazotiert und

mit Cyan-essigester gekuppelt. Das Endprodukt ist kein Azokörper, sondern ein Hydrazon, weil der »Komponent«, dem Malonsäureester entsprechend, keine »aliphatisch-cyclische β -naphtholoide Konfiguration«¹⁾ besitzen kann. Ausbeute 5 g aus 3 g Base. Sein Schmelzpunkt liegt, nach dem Kochen mit Eisessig und Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 160°.

Auch in allen seinen sonstigen Eigenschaften stimmt es vollkommen mit dem aus α -{Chlor}- α -[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-glyoxylsäureester und Cyankalium gewonnenen, vorstehend beschriebenen Präparat überein.

0.1549 g Sbst.: 0.3074 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1446 g Sbst.: 20.6 ccm N (22.5°, 736 mm). — 0.1542 g Sbst.: 0.0839 g AgCl.

C₁₂H₁₂O₂N₂Cl. Ber. C 54.22, H 4.56, N 15.83, Cl 13.35.
Gef. » 54.12, » 4.41, » 15.61, » 13.46.

[*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid.

Um ein reines Präparat zu erhalten, muß man einen ganz beträchtlichen Überschuß von Ammoniak anwenden.

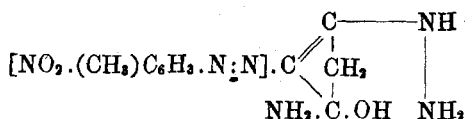
10 g [*p*-Toluidin-azo]-acetessigester werden in 250 ccm Alkohol gelöst und 275 ccm konzentrierte, wäßrige Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt. Unter diesen auffallenden Umständen beginnt allerdings die krystallinische Abscheidung des »Amids« bereits nach wenigen Minuten. Man läßt indessen das Gemisch 24 Stdn. stehen, saugt dann das Rohprodukt ab, wäscht es mit verdünntem Alkohol aus und krystallisiert es zweimal aus je 150 ccm Weingeist um. So gereinigt, bildet das [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid hellgrüne, bei 173° schmelzende Blättchen. Ausbeute 7.5 g = 85 % der Theorie.

Es ist leicht löslich in heißem Eisessig, in siedendem Aceton und Benzol, weniger gut in Tetrachlorkohlenstoff, schwieriger in kochendem Alkohol, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Am besten löst sich die Verbindung in Chloroform und Pyridin.

In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Amid unter Erwärmen, ohne daß sich dabei ein Öl bildet, orange-gelb. Nach wenigen Minuten erstarrt das Ganze zu einem Brei gleichgefärbter Krystallnadeln. Man schlämmt ihn mit der vierfachen Menge Alkohol auf, nutschts ihn ab und wäscht ihn mit reinem, heißem Weingeist, in dem er sehr schwer löslich ist, aus. Im ersten Filtrat befindet sich nur wenig Diazoniumsalz. Die bei weitem größere Menge des [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amids ist also in ein Nitroprodukt — wahrscheinlich »[*o*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetessigsäure-amid« vom

¹⁾ Bülow, B. 51, 403 [1918].

Schmp. 211—212° — übergegangen, da sich die Verbindung, in Eisessig gelöst und mit Hydrazin versetzt, in ein bei 235—235.5° schmelzendes Azo-pyrazolon überführen läßt. Als Zwischenprodukt entsteht ein gelbes¹⁾ Hydrazon, dem die Formel:



zukunft kommen muß.

[*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amid wird von konzentrierter Schwefelsäure langsam rein gelb aufgenommen. Beim Verdünnen scheidet es sich unverändert wieder aus.

0.1459 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0757 g H₂O. — 0.1479 g Sbst.: 25.1 ccm N (13°, 732 mm).

C₁₁H₁₃O₃N₃. Ber. C 60.24, H 5.98, N 19.18.
Gef. » 60.40, » 5.81, » 19.28.

Oxalmonoamid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-
{chlorid}: [2-Cl-4-CH₃·C₆H₃·NH·N]:C.CO(NH₂) {Cl}.

Löst man 2 g des schwach grünlich gefärbten [*p*-Toluidin-azo]-acetessigsäure-amids in 60 ccm (!) siedenden Alkohols und leitet sofort Bombenchlor ein (etwa 200—250 Blasen in der Minute), so färbt sich die Lösung nach kurzer Zeit heller, und nach insgesamt 19 Minuten beginnt die Abscheidung des »Säurechlorids« in Form eines rein weißen, kristallinischen Pulvers. Seine Farblosigkeit weist darauf hin, daß der Molekularbau, ganz abgesehen von der Abspaltung der Acetylgruppe und ihrem Ersatz durch Halogen, eine totale Änderung erfahren haben muß. Das *ortho*-ständige, siebenwertige Halogen¹⁾ des »Oxalhydrazon-säurechlorids« übt seine Wirkung auf den NH₂-Rest aus. Man wird annehmen dürfen, daß ein Ringschluß im Sinne der

Formel: [2-Cl-4-CH₃·C₆H₃].N $\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NH}=\text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}-\text{C} \cdot \text{O} \end{array}$ stattgefunden hat.

Die ausgefallene, mit 30-proz. Alkohol gewaschene Verbindung wird aus Weingeist umkristallisiert: mikroskopisch kleine Nadeln. Ausbeute 1.5 g = 68 % der Theorie.

Sie sind leicht löslich in siedendem Aceton und in heißem Eisessig, schwer löslich in kochendem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff,

¹⁾ Bülow, Ch. Z. 1915, Nr. 129, S. 820: Sitzung der Tüb. Chem. Gesellschaft.

noch schwieriger in Äther und Ligroin, etwas leichter in Benzol und Chloroform. — Das Oxalmonoamid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} spaltet durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, worin es sich unter kurzem Aufschäumen mit gelber Farbe löst und dann ölige Ausscheidung gibt, wenig glatt Diazoniumsalz ab.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es gelb auf. Wasserzusatz scheidet es unverändert aus. — Seine zuerst farblose Lösung in Pyridin wird nach kurzer Zeit rosa, beim Erwärmen tief braungelb. Verdünnt man nachher und säuert an, so scheidet sich langsam ein gelbes Pulver ab: Tetrazinbildung. Das Chlorhydrat setzt sich mit Cyankalium zum Cyan-essigamid-Derivat um.

0.0859 g Sbst.: 0.1382 g CO₂, 0.0294 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 15.1 ccm N (11°, 727 mm). — 0.1318 g Sbst.: 0.1537 g Ag Cl.

C₉H₉ON₃Cl₂. Ber. C 43.90, H 3.69, N 17.08, Cl 28.83.
Gef. » 43.88, » 3.83, » 17.22, » 28.85.

125. Gustav Heller: Neue Isomeren in der Isatin-Reihe. (II.)

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie und Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Mai 1918.)

Die eigenartigen Verhältnisse, die sich beim 2.4-Dimethylisatin ergeben hatten¹⁾, daß dasselbe in vier verschiedenen Formen existiert, denen auch vier Dimethyläther entsprechen, haben sich bei weiterer Untersuchung in folgender Weise geklärt.

Die als 2.4-Dimethylisatin I bezeichnete Substanz A, die schon als Lactamform angesehen worden war, entspricht dem als Lactam nachgewiesenen Isatin in ihren Verhältnissen vollständig; sie zeigt die Indophenin-Reaktion, den Farbenumschlag der alkalischen Lösung, gibt unter denselben Bedingungen wie Isatin ein Natrium- und ein Silbersalz, die den entsprechenden Verbindungen aus Isatin völlig gleichen, und bildet in wäßriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin einen alsbald ausfallenden Niederschlag von gelbem Phenylhydrazon, ebenfalls in Übereinstimmung mit Isatin. Danach kann die Konstitutionsanalogie nicht zweifelhaft sein.

Bezüglich der Konstitution des isomeren 2.4-Dimethylisatins II, welches gleichfalls die Indophenin-Reaktion zeigt, hat folgender Versuch Aufklärung gebracht: Außer der als N-Silbersalz²⁾ be-

¹⁾ B. 51, 180 [1918].