

Ligroin vom Sdp. 60—70°, wobei die zuerst ausfallenden Anteile verworfen wurden, weiter gereinigt, bis es konstant bei 97° schmolz. Es erwies sich als identisch mit dem von Reich dargestellten Körper.

Den zunächst ungelöst gebliebenen Anteil krystallisierte man mehrfach aus Ligroin vom Sdp. 80—90° um und erhielt so das reine 2-Benzyl-4-nitro-indazol. Prächtige, lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 123—124°. In den meisten Mitteln leicht löslich.

0.0572 g Sbst.: 8.3 ccm N (12°, 739 mm). —  $C_{14}H_{11}O_2N_3$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.7.

Bequemer und glatter kann man auch in diesem Fall die Isomeren auf Grund ihrer verschiedenen Basizität trennen. Aus der ätherischen Lösung der beiden Basen scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff das salzsaure Salz des 2-Derivates in reinem Zustand ab, und aus dem Filtrat kann man durch Petroläther das freie 1-Isomere fällen, das gleichfalls sofort rein ist oder nur noch einmal aus Petroläther umkrystallisiert zu werden braucht.

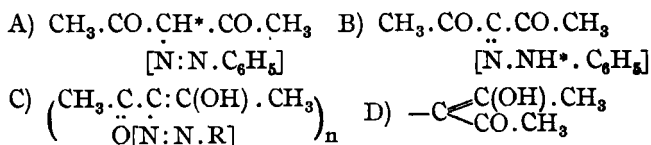
Marburg, Chemisches Institut.

## 252. C. Bülow und W. Spengler: Über [Arylamin-azo]-acetylacetone, ihre Kondensations- und Spaltprodukte.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Bereits im Jahre 1888 haben C. Beyer und Claisen<sup>1)</sup> Acetyl-aceton mit Diazobenzol, [Anilin-azo]-chlorid, kombiniert und so das [Anilin-azo]-acetylaceton erhalten. Durch Behandlung mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung gewannen sie das „[Phenyl-azo]-phenyl-dimethyl-pyrazol“. Dem ersten Kupplungsprodukte schrieben sie die Azo-diketo-Form (A) zu, während v. Pechmann dem gleichen Körper die „Diketo-hydrazon-Formel“ (B) zuerteilt; denn acetyliert man ihn, so tritt die  $CH_3.CO$ -Gruppe an Stelle des Imid-Wasserstoffatoms\* (in B), weil man nach seiner reduktiven Aufspaltung neben anderen Körpern Acetanilid findet.



Dem entgegen besteht nach Bülow und Schlotterbeck<sup>2)</sup> die Tatsache, daß die Kombinationen aromatischer Diazoniumsalze mit geeigneten aliphatischen Komponenten „nicht ausschließlich Hydrazone und nicht ausschließlich ‚gemischte‘ Azoverbindungen bilden; vielmehr ist ihre molekulare Zusammensetzung abhängig von Art und Wirkungsweise der Radikale, die um das mittelständige Kohlenstoffatom gruppiert sind“.

Die folgenden Versuche deuten darauf hin, daß unseren Kombinationen, wie dem ihnen zugrunde liegenden 1.3-Diketon selber (K. H. Meyer), abschließend die Keto-Enol-Formel (C) zuzuerteilen ist.

<sup>1)</sup> B. 21, 1702 [1888].

<sup>2)</sup> Fr. Pietzker, Dissertat., S. 23, Tübingen 1902; C. Bülow und F. Schlotterbeck, B. 35, 2187 [1902].

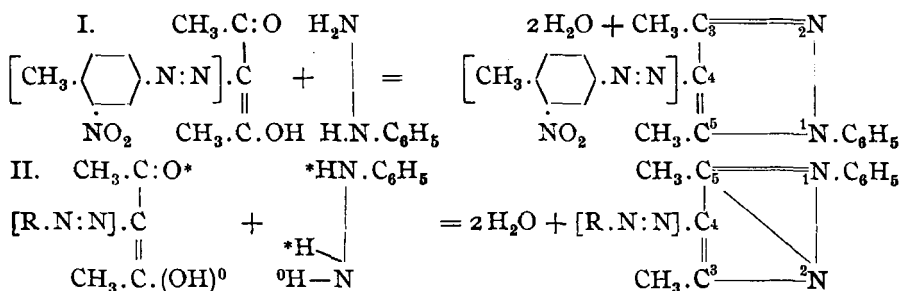
Selbstverständlich sind solche körperlichen Verbindungen polymolekular, in denen alle N fünf- und alle O-Atome sechswertig sind<sup>3)</sup>, entsprechend ihrer Stellung im Periodischen System.

Die Grundlage der vorliegenden Arbeit bildet das in schwefelgelben Nadeln krystallisierende [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton<sup>4)</sup>, das wir analog dem von Bülow und Schlotterbeck<sup>5)</sup> dargestellten [Anilin-azo]-Farbstoff darstellten. Die Ausbeute beträgt bis zu 92% d. Th. [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr gut bis gut löslich, wenig dagegen in heißem Wasser, indessen verflüchtigt es sich merklich mit seinen Dämpfen. Schmp. 97°.

Behandelt man 2 g dieses [*p*-Toluidin-azo]-acetylacetons, gelöst in 5 ccm Eisessig, mit 1 ccm konz. Salpetersäure, so steigt die Temperatur rasch, soll aber 40° nicht überschreiten. Kühlt man dann die Reaktionsflüssigkeit langsam stark ab, so erstarrt der Kolbeninhalt. Später wird die Masse nach und nach mit 15 ccm Alkohol versetzt, stehen gelassen, abgenutscht und der Rückstand aus genügenden Mengen heißen Eisessigs umkrystallisiert: besonders schöne, orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 171°. Sie lösen sich gut in siedendem Eisessig, etwas weniger in Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzin und ebenso in verd. Natronlauge. Konz. Schwefelsäure nimmt den Mononitrokörper gelborange auf, Eiszusatz scheidet ihn unverändert ab.

0.1257 g Sbst.: 0.2512 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O. — 0.1317 g Sbst.: 18.9 ccm N (20.5°, 737 mm). — 0.0958 g Sbst.: 14.0 ccm N (20.5°, 736 mm).  
C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (216). Ber. C 54.75, H 4.97, N 15.97. Gef. C 54.71, H 4.95, N 15.87, 16.2.

Verkuppelt man die Diazoverbindung des 4-Methyl-3-nitro-anilins in essigsaurer Lösung mit Acetyl-aceton, so gelangt man zu genau der gleichen bei 171° schmelzenden Substanz. Bei der Nitrierung des [4-Methyl-anilin-azo]-acetylacetons geht also unter den obwaltenden Umständen, ohne daß — wie besonders hervorzuheben ist — eine irgendwie wesentliche Aufspaltung des Moleküls in Diazoniumsalz und β-Nitro-acetylaceton stattfindet, NO<sub>2</sub> in *ortho*-Stellung zur Methylgruppe.



Im Folgenden unterscheiden wir zwei Gruppen von Reaktionen: 1. diejenigen, welche sich auf den einwertigen Acetylaceton-Rest (D) beziehen

<sup>3)</sup> C. Bülow, Eine neue Theorie vom Bau chemischer Verbindungen, Stuttgart, Ferd. Enke, 1919.

<sup>4)</sup> Bülows Nomenklatur, angenommen von der Berliner Internationalen Naturforscher-Versammlung; C. Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, 2 Bde., Leipzig, Otto Wiegand, 1897.

<sup>5)</sup> loc. cit.

und mit voller Sicherheit die Azo-Natur der beschriebenen Kondensationsprodukte beweisen, und 2. diejenigen, welche auf Spaltungen des Gesamtmoleküls hinauslaufen.

Im ersteren Falle ließen wir auf die beiden oben beschriebenen Azokörper einwirken: Hydrazin, Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin, wobei die entsprechenden [Arylamin-azo]-pyrazole, -phenylpyrazole und -isoxazole entstehen. Wir greifen als einziges formuliertes Beispiel die Kondensation des synthetisierten Nitrokörpers mit Phenyl-hydrazin heraus (I).

Der Gleichung liegt die gebräuchliche Anschauung zugrunde, daß in primärer Wechselwirkung die beiden H-Atome der sekundären Aminogruppe des Phenyl-hydrazins mit dem Keto-Sauerstoff reagieren, während Bülow die Annahme vertritt, das in Einklang mit Emil Fischers erster Ansicht der Imid-Wasserstoff an der Hydrazon-Bildung mitbeteiligt ist und die Pyrazol-Bildung sich erst in zweiter Linie durch Vereinigung des zweiten H der Amino- mit der Enol-Gruppe des Acetylaceton-Restes vollzieht<sup>6)</sup>. Das primäre H-Atom ist, einem Keto-Sauerstoffatom gegenüber, reaktionsfähiger als das zweite des sekundärenamins der Base. Dann aber ist der Reaktionsverlauf auszudrücken durch Gleichung II. Ein theoretisch verschiebbares H-Atom ist im Molekül nicht vorhanden, wodurch die echte Azo-Natur sowohl der [Arylamin-azo]-acetylacetone, als auch ihrer Kondensationsprodukte bewiesen wird.

Zur Darstellung der Azo-pyrazole erhitzt man die beiden Ausgangsmaterialien [*p*-Toluidin-azo]- oder [*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetylaceton kurze Zeit mit molekularen Mengen von Hydrazin bzw. Phenyl-hydrazin.

Man erhält so 3.5-Dimethyl-[*p*-toluidin-azo]-pyrazol: Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 149°.

0.1218 g Sbst.: 0.3007 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1336 g Sbst.: 29.9 ccm N (26.5°, 737 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (214). Ber. C 67.25, H 6.59, N 26.16. Gef. C 67.33, H 6.90, N 26.19.

3.5-Dimethyl-1-phenyl-4-[*p*-toluidin-azo]-pyrazol: Indisch-gelbe, blättrige Krystalle, Schmp. 78°.

0.0789 g Sbst.: 0.2146 g CO<sub>2</sub>, 0.0457 g H<sub>2</sub>O. — 0.1102 g Sbst.: 20.7 ccm N (30°, 731 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (290). Ber. C 74.44, H 6.25, N 19.31. Gef. C 74.16, H 6.48, N 19.64.

3.5-Dimethyl-1-phenyl-4-[*m*-nitro-*p*-toluidin-azo]-pyrazol: Dunkelrote, bronzefarben schillernde Blättchen, bei 162° schmelzend.

0.1292 g Sbst.: 0.3035 g CO<sub>2</sub>, 0.0622 g H<sub>2</sub>O. — 0.1027 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (335). Ber. C 64.45, H 5.11, N 20.90. Gef. C 64.09, H 5.38, N 20.84.

Die Verkupplung der Ausgangsmaterialien mit Hydroxylamin geschah durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler in mit Salzsäure versetztem Alkohol.

3.5-Dimethyl-4-[*p*-toluidin-azo]-isoxazol: Haarfine, blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 81.5°.

0.1021 g Sbst.: 0.2498 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — 0.2006 g Sbst.: 34.2 ccm N (15.5°, 737 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> (215). Ber. C 66.95, H 6.09, N 19.53. Gef. C 66.75, H 6.40, N 19.30.

<sup>6)</sup> B. 17, 2057 [1884].

3.5-Dimethyl-4-[*m*-nitro-*p*-toluidin-azo]-isoxazol: Ziegelrote, stark glänzende Blättchen, die bei 140° schmelzen.

0.1775 g Sbst.: 0.3621 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O. — 0.0879 g Sbst.: 16.9 ccm N (18°, 738 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (260). Ber. C 55.36, H 4.65, N 21.54. Gef. C 55.65, H 4.99, N 21.54.

Zu erwähnen ist, daß Hydrazin mit den nitrierten und nicht nitrierten Ausgangsmaterialien keine Monohydrate und keine Hydrate-hydrate liefert. Löst man dagegen 1.5 g [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton in 30 ccm Eisessig und erwärmt mit der äquimolekularen Menge Phenyl-hydrazin nur kurze Zeit auf etwa 25°, so läßt sich das „Zwischenprodukt“: [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton-[monophenyl-hydrazon] durch Zusatz von wenig Wasser ausfällen und aus Alkohol umkrystallisieren, wobei längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Ausbeute 65% d. Th. Gelbe Nadelchen, bei 70° schmelzend. Löslichkeiten etwa denen des Ausgangsmaterials entsprechend.

0.1156 g Sbst.: 0.2981 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O. — 0.0849 g Sbst.: 14.3 ccm N (28.5°, 734 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub> (308). Ber. C 70.09, H 6.53, N 18.18. Gef. C 70.33, H 6.67, N 17.89.

Das [*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetylaceton-[phenyl-hydrazon] darzustellen, gelang uns nicht. Es geht — als theoretisches Zwischenprodukt — mit größter Schnelligkeit in das Azo-[phenyl-pyrazol] über.

Langsamer verläuft die Bildung des Isoxazols, da wir das Monoxim fassen konnten. 2.5 g des vorstehenden „Nitro-azo-1.3-diketons“ (Schmp. 171°) wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, eine Mischung von 1 g NH<sub>2</sub>.OH, HCl in 20 ccm Eisessig + 20 ccm Alkohol hinzugefügt, 2 Std. am Rückflußkühler erhitzt, wobei sich die Lösung immer tiefer orangerot färbt, und über Nacht stehen gelassen. Währenddessen scheidet sich ein Gemisch von (leichter löslichem) Monoxim und Isoxazol (Schmp. 140°) aus. Man trennt die beiden durch wiederholte fraktionierte Krystallisation. Ausbeute an Monoxim 0.35 g, Schmp. 124.5°. Es löst sich gut in den gebräuchlichen Solvenzien.

0.1046 g Sbst.: 0.1996 g CO<sub>2</sub>. — 0.0709 g Sbst.: 0.0320 g H<sub>2</sub>O. — 0.0860 g Sbst.: 15.8 ccm N (18.5°, 729 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (278). Ber. C 51.78, H 5.07, N 20.14. Gef. C 52.06, H 4.94, N 20.32.

3.5-Dimethyl-4-[*m*-nitro-*p*-toluidin-azo]-isoxazol. 0.1775 g Sbst.: 0.3621 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O. — 0.0879 g Sbst.: 16.9 ccm N (18°, 738 mm).

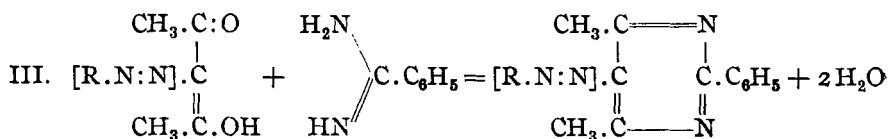
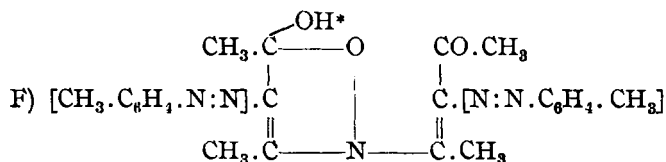
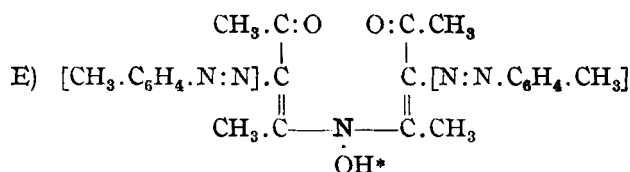
C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (260). Ber. C 55.36, H 4.65, N 21.54. Gef. C 55.65, H 4.99, N 21.54.

Am bemerkenswertesten ist die Bildung einer Verbindung, die unter Austritt von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. NH<sub>2</sub>.OH und 2 Mol. [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton entsteht und als erster Repräsentant einer neuen Gruppe chemischer Verbindungen angesehen werden muß. Wir erteilen ihm die Konstitutionsformel E, der an die Seite zu stellen ist der gleichberechtigte Ausdruck F.

Löst man 2 g [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton in 30 ccm schwach salzsaurem Alkohol, gibt eine Lösung von 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wäßrigem Alkohol hinzu, erhitzt das Gemisch 1 Stde. zum schwachen Sieden und versetzt nun langsam mit genügend Wasser, so fällt eine schwefelgelbe Verbindung aus, die aus mit Salzsäure versetztem Weingeist umkrystallisiert wird. Nadelchen, die bei 62° schmelzen und von den gebräuchlichen Solvenzien leicht aufgenommen werden.

0.1267 g Sbst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.1367 g Sbst.: 19.9 ccm N (18°, 727.5 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (433). Ber. C 66.49, H 6.28, N 16.17. Gef. C 66.53, H 6.50, N 16.16.



So wie Bülow und Hecking erstmals die Azo-isoxazolone durch Behandlung mit Phenyl-hydrazin in die entsprechenden Pyrazolone umwandelten, so konnten wir die vorstehenden Azo-isoxazole und noch leichter ihre Zwischenprodukte unter Abspaltung von Hydroxylamin überführen in die vorstehend beschriebenen 4-[*p*-Toluidin-azo]- bzw. 4-[*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-3,5-dimethyl-1-phenyl-pyrazole. Diese Bildungsweise ist neu. Das Bis-{[*p*-toluidin-azo]-acetylaceton}-hydroxylamin lieferte mit Phenyl-hydrazin außer dem Pyrazol auch noch in geringer Menge das entsprechende Monophenyl-hydrazon.

Auffallend ist es, daß es uns nicht gelang, [Aryl-azo]-acetylacetone mit Benzamidinen im Sinne der Gleichung III zu verkuppeln und durch Ammoniak Veränderungen der Ausgangsmaterialien zu bewirken. Die Versuche sollen wieder aufgenommen werden.

Durch Verschmelzen des [*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-1,3-diketons mit Anilin, Ausziehen mit Alkohol, Waschen des Rückstandes mit Aceton und Äther und Umkrystallisieren aus Weingeist entsteht das unbeständige Mono-anilid in dunkelroten, bei 138° schmelzenden Krystallen. Wird es kurze Zeit mit Eisessig gekocht, so spaltet es sich rückwärts in die Komponenten.

0.1245 g Sbst.: 0.2909 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O. — 0.1087 g Sbst.: 16.5 ccm N (19°, 736 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (339). Ber. C 63.69, H 5.64, N 16.52. Gef. C 63.74, H 5.97, N 16.53.

Oxydative Aufspaltungen durch Salpetersäure, Chlor und Brom.

Eine auffallende, neue Beobachtung in dieser Reihe von chemischen Verbindungen sei vorangestellt: Die durch Hydrazin-Kondensation mit 4-[*p*-Toluidin-azo]- und 4-[*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetylaceton erhaltenen Azo-pyrazole, in denen im Pyrazol-Ring ein „Imid-Wasserstoffatom“ sitzt, sind imstande, relativ beständige Salze mit anorganischen Säuren zu bilden,

denen wir die Formel G zuerteilen. Ist der „Imid-Wasserstoff“ durch  $C_6H_5$  ersetzt, so besitzen diese mittels Phenyl-hydrazins synthetisierten Substanzen keine salz-bildenden Eigenschaften mehr. Über den Einfluß variierter Substituenten in 3-, 4- und 5-Stellung auf die Frage nach der Salz-Bildungsmöglichkeit sind eingehende Untersuchungen anzustellen.

1 g 3.5-Dimethyl-4-[*p*-toluidin-azo]-pyrazol wurde in 25 ccm Eisessig gelöst und unter Außenkühlung tropfenweise mit 5 ccm konz. Salpetersäure versetzt. Es fiel sofort ein dichter, hellgelber, körniger Niederschlag aus, der sich beim Umkrystallisieren aus mit Salpetersäure versetztem Alkohol in orangegebte Nadeln verwandelte. Sie färben sich bei 138° dunkler, intensiv bei 149° und schmelzen unter lebhafter Zersetzung bei 150—151°. In Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig, die ganz geringe Mengen von Salpetersäure, um Dissoziation zu verhindern, enthalten, ist das Salz gut löslich, kaum oder schwer in den übrigen bekannten organischen Solvenzien. Mit Wasser behandelt, spaltet es sich in Base und Säure.

0.0945 g Sbst.: 0.1787 g  $CO_2$ . — 0.1124 g Sbst.: 0.0548 g  $H_2O$ . — 0.0980 g Sbst.: 21.1 ccm N (22°, 739 mm).

$C_{12}H_{15}O_3N_5$  (277). Ber. C 51.96, H 5.46, N 25.27. Gef. C 51.64, H 5.46, N 24.86.

Das salzsaure Salz des 2.5-Dimethyl-4-[*p*-toluidin-azo]-pyrazols gewannen wir durch Einleiten trocknen HCl-Gases in die gelbe ätherische Lösung der Base bis zur fast vollkommenen Entfärbung. Nach kurzer Zeit scheidet es sich als weiß-gelber Niederschlag aus, dessen Schmelzpunkt ohne Zersetzung scharf bei 230° liegt. Suspendiert man das getrocknete Hydrochlorid in Wasser, schüttelt durch und filtriert, so läßt sich die abgespaltene Salzsäure gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmen.

Ein überchlorsaures Salz des genannten Azo-pyrazols erhält man, wenn man 0.3 g der freien Base in 10 ccm Alkohol löst, 15 ccm wäßrige Überchlorsäure hinzugibt und das Gemisch 15 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich in haarfeinen, gelben, bis zu 5 cm langen Nadeln ab, die bei 224—225° schmelzen.

Wendet man die doppelte Menge Salpetersäure an, die wir zur Salz-Darstellung gebrauchten und verdampft den größten Teil des Lösungsmittels, so besteht die in der Kälte abgeschiedene Masse aus dem Gemisch zweier Körper. Der eine ist in Wasser unlöslich, schmutzig-braun, wird aber durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle orangegeb und rein, Schmp. 192°. Er erweist sich durch den unveränderten Misch-Schmelzpunkt und sonstige übereinstimmenden Eigenschaften als das von uns bereits auf anderem Wege gewonnene 3.5-Dimethyl-4-[*m*-nitro-*p*-toluidin-azo]-pyrazol. Der zweite in Wasser lösliche Teil wird ihm durch Ausschütteln mit Äther entzogen, der letztere verdampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert: farblose Nadeln, die bei 123—124° schmelzen und vollkommen identisch sind mit dem von Knorr und Simmich<sup>7)</sup> beschriebenen und von Wolff<sup>8)</sup> auf anderem Wege erhaltenen 3.5-Dimethyl-4-nitro-pyrazol.

Endlich ließen wir 5 ccm konz. Salpetersäure auf 1.4 g 3.5-Dimethyl-[*p*-toluidin-azo]-isoxazol einwirken. Die Substanz wird sofort nach dem Übergießen intensiv rot. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade verdünnt man mit 10 ccm Alkohol, erwärmt abermals und läßt das Umwandlungsprodukt in der Kälte sich abscheiden. Krystallisiert man das feste Produkt aus sehr wenig Eisessig um, so erhält man schön ausgebildete, orangefarbige

<sup>7)</sup> Simmich, Dissertat., Jena 1896.

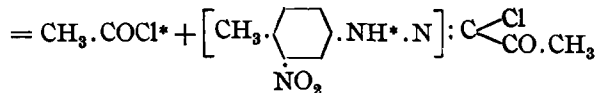
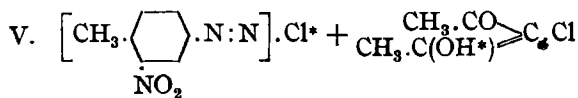
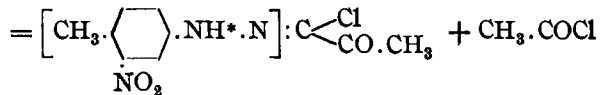
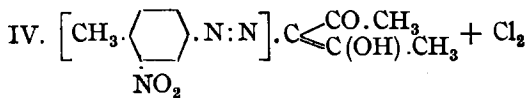
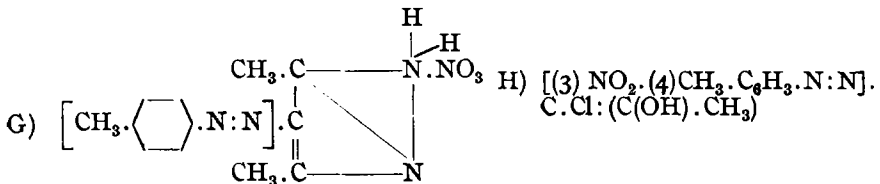
<sup>8)</sup> Wolff, A. 325, 194.

Nadeln, die bei 170° schmelzen: [*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetyl-aceton. Der Isoxazol-Ring ist also durch die Einwirkung der konz. Salpetersäure unter Loslösung von Hydroxylamin glatt aufgespalten und gleichzeitig der *p*-Toluidin-Rest in *meta*-Stellung nitriert.

0.0856 g Sbst.: 0.1706 g CO<sub>2</sub>, 0.0383 g H<sub>2</sub>O. — 0.0675 g Sbst.: 9.8 ccm N (16.5°, 731).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (216). Ber. C 54.75, H 4.97, N 15.97. Gef. C 54.38, H 5.01, N 16.24.

Die oxydative Aufspaltung durch Chlor in eisessigsaurer Lösung verläuft am einfachsten und glattesten beim [*m*-Nitro-*p*-toluidin-azo]-acetylaceton. Dabei wird der ketonische Acetylrest abgespalten und durch ein Halogenatom vertreten, während sich die so entstandene Azo-Enol-Gruppe in H, entsprechend der Bülow'schen Regel<sup>9)</sup> in Keto-hydrazone



verwandelt, das Ganze im Sinne der Gleichung IV. Dieses Brenztrauben-[3-nitro-4-methyl-phenylhydrazon]-säure(chlorid) und analog zusammengesetzte Verbindungen gewannen wir auch noch durch eine neue zu verallgemeinernde Synthese: Man geht aus von dem nach A. Combes<sup>10)</sup> leicht mit Hilfe von Sulfurylchlorid darstellbaren  $\gamma$ -Chlor-acetylaceton und verkuppelt es in essigsaurer Lösung mit Diazoniumsalzen, im vorliegenden Falle also mit [*m*-Nitro-*p*-methyl-phenyldiazonium]-chlorid. Die Reaktion verläuft, wiederum unter Abspaltung von Acetylchlorid, nach dem grundlegenden Schema V, das erkennen läßt, welche Fülle von neuen und besonders reaktionsfähigen Körpern noch der Bearbeitung harren und welche Stellung das Chloratom im Molekül einnimmt.

Zur Darstellung des [*p*-Methyl-*m*-nitro-phenylhydrazon]-brenztraubensäure-chlorids löst man 1 g [*m*-Nitro-*p*-methyl-anilin-azo]-acetylaceton in 20 ccm Eisessig und leitet, ohne Rücksicht zu nehmen auf Tem-

<sup>9)</sup> Bülow und Schlesinger, B. **32**, 28, 83 [1899]; Bülow und Hailer, B. **35**, 918 [1902].

<sup>10)</sup> A. Combes, B. **23**, Ref. 687 [1890].

peratur und vollständige Lösung des Ausgangsmaterials, etwa 12 Min. einen langsamen Bomben-Chlor-Strom ein. Die Abscheidung des Brenztrauben-[*p*-methyl-*m*-nitro-phenylhydrazon]-säure-{chlorids} wird durch Zusatz von wenig Wasser vervollständigt. Krystallisiert man es aus Alkohol um, so erhält man feine, goldorange flimmernde Blättchen vom Schmp. 144°, die sich leicht lösen in siedendem Aceton, Benzol und Eisessig, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, weniger in Äther und Essigester.

0.2049 g Sbst.: 0.3481 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O. — 0.1729 g Sbst.: 25.1 ccm N (22°, 739 mm). — 0.1728 g Sbst.: 0.0988 g AgCl.

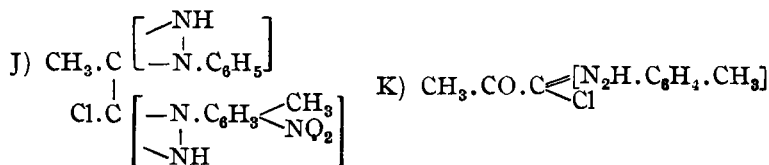
C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl (256). Ber. C 46.97, H 3.94, N 16.44, Cl 13.87.  
Gef. „ 46.35, „ 3.93, „ 16.33, „ 14.14.

Zum Beweis, daß in diesem Molekül die Ketogruppe der Brenztraubensäure vorhanden ist, stellten wir sein Phenyl-hydrazon J, ein gemischtes Osazon-chlorid, dar. Es ist auffallend, daß im Brenztrauben-[*m*-nitro-*p*-methyl-phenylhydrazon]-säure-(chlorid)\* das labile Chlor\* in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber der einwirkenden Base dem benachbarten Keto-Sauerstoff nahe steht. Man löst 1.2 g Brenztrauben-[*m*-nitro-*p*-methyl-phenylhydrazon]-säure-(chlorid) in 20 ccm Eisessig und erhitzt die Solution mit 1 ccm Phenyl-hydrazin am Rückflußkühler zum Sieden. Nach Ausfällung mit Wasser und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Eisessig erhält man das gemischte Osazon-chlorid in tief rotbraunen bis violetten Nadeln vom Schmp. 214.5°. Die Löslichkeiten entsprechen im allgemeinen denen des Ausgangsmaterials.

0.1723 g Sbst.: 0.3495 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.0664 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 742 mm). — 0.1792 g Sbst.: 0.0721 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl (346). Ber. C 55.56, H 4.66, N 20.26, Cl 10.26.  
Gef. „ 55.34, „ 4.96, „ 20.46, „ 9.94.

Die Chlor-Spaltung des hicht nitrierten [*p*-Toluidin-azo]-acetylacetons muß bei niedriger Temperatur vorgenommen und ein Überschuß von Halogen vermieden werden, da sich sonst schwer zu trennende Gemische bilden: Man löst 1 g des Azokörpers in 10 ccm Eisessig und leitet in die durch Eiswasser gut gekühlte Flüssigkeit 12 Min. langsam Bomben-Chlor. Das gebildete Brenztrauben-[*p*-methyl-phenylhydrazon]-säure-chlorid (K) wird durch wenig Wasser gefällt und das grün-weiße Roh-



produkt fraktioniert umkrystallisiert, bis es scharf bei 142° schmilzt. Ganz denselben  $\alpha$ -Ketosäure-Abkömmling synthetisiert man nach unserem neuen Verfahren durch längere Einwirkung von diazotiertem *p*-Toluidin bei 0° auf  $\beta$ -Chlor-acetylaceton in essigsaurer Lösung, wodurch seine Konstitution sichergestellt ist.

Spaltungen mittels Broms: Löst man 2 g [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton im Becherglas in 5 ccm Eisessig, kühlt soweit ab, bis noch alles gelöst bleibt, leitet dann 0.5 g Brom in Dampfform in die stark bewegte Flüssigkeit, so scheidet sich das nur im aliphatischen Rest bromierte Brenz-



trauben-*[p*-methyl-phenylhydrazon]-säure-(bromid)\* als dicker grügelber Niederschlag ab. Er wird nach 12 Stdn. abgenutscht, mit Essigsäure und Wasser gewaschen und aus genügend Alkohol umkrystallisiert: blaßgelbe, grünstichige Nadeln vom Schmp. 135<sup>0</sup>, die sich in allen gewöhnlichen organischen Solvenzien mehr oder weniger gut lösen.

0.1921 g Sbst.: 0.3328 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.1346 g Sbst.: 0.2312 g CO<sub>2</sub>. — 0.1742 g Sbst.: 0.1103 g AgBr. — 0.1498 g Sbst.: 14.8 ccm N (17<sup>0</sup>, 732 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br (255). Ber. C 47.26, H 3.97, N 11.03, Br 31.46.  
Gef. „ 47.26, 47.14, „ 4.35, „ 11.01, „ 31.12.

Brenztrauben-*[p*-methyl-*m*-nitro-phenylhydrazon]-säure-(bromid)\* entsteht ähnlich dem vorhergehenden Körper mit dem Unterschiede, daß man die noch warme Lösung des [*m*-Nitro-*p*-methyl-phenyl-azo]-acetylaceton in 40 ccm Eisessig mit 0.5 g Bromdampf behandelt. Versetzt man nach kurzem Stehenlassen die Reaktionsflüssigkeit mit Eisstückchen, so fällt ein orangegelber, feinnadliger Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 160—162<sup>0</sup> schmilzt. Das Säurebromid löst sich gut in kochendem Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff.

0.1356 g Sbst.: 0.2021 g CO<sub>2</sub>, 0.0433 g H<sub>2</sub>O. — 0.0941 g Sbst.: 0.1401 g CO<sub>2</sub>, 0.0305 g H<sub>2</sub>O. — 0.0908 g Sbst.: 11.5 ccm N (18<sup>0</sup>, 735 mm). — 0.1051 g Sbst.: 13.3 ccm N (19<sup>0</sup>, 737 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.0980 g AgBr. — 0.1439 g Sbst.: 0.0902 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br (300). Ber. C 40.01, H 3.36, N 14.01, Br 26.64.  
Gef. „ 44.66, 40.62, „ 3.57, 3.63, „ 14.11, 14.13, „ 26.98, 26.68.

#### Brenztrauben-[4-methyl-3-brom-phenylhydrazon]-säure-(bromid) (L):

Man löst 1 g [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton in 10 ccm Eisessig, gibt etwas Stanniol hinzu, kühlt mit Eiswasser, läßt 3 Mol. Bromdampf unter Rühren auf die Oberfläche der stark bewegten Flüssigkeit fallen und versetzt sie nach 2 Stdn. mit soviel Eisstückchen, daß noch keine Abscheidung des Bromids stattfindet. Gießt man dann die klare Lösung vom Stanniol ab und läßt sie ruhig stehen, so fällt ein dicker, fast weißer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, feine, fast weiße Nadeln ergibt, die bei 108—109<sup>0</sup> schmelzen. Seine Löslichkeitsverhältnisse stimmen im allgemeinen mit denen des im Kern nicht bromierten Säurebromids überein.

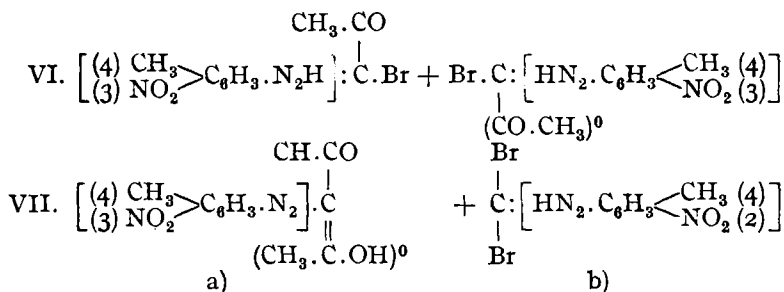
0.1623 g Sbst.: 0.2147 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.1184 g Sbst.: 9.1 ccm N (23<sup>0</sup>, 730 mm). — 0.2250 g Sbst.: 0.2531 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (334). Ber. C 35.94, H 3.02, N 8.39, Br 47.86.  
Gef. „ 36.09, „ 3.29, „ 8.52, „ 47.86.

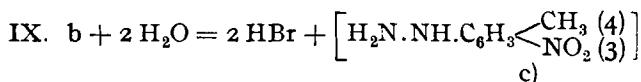
#### Einwirkung von Hydrazin, Phenyl-hydrazin und Hydroxylamin auf die Brom-Spaltprodukte.

Läßt man auf 0.5 g Brenztrauben-*[m*-nitro-*p*-methyl-phenylhydrazon]-säure-(bromid), in Eisessig gelöst, in der Siedehitze eine Lösung von 1 g Hydrazin-Hydrat oder eine entsprechende Menge Phenyl-hydrazin in Eisessig einwirken, so vollzieht sich sofort eine heftige Reaktion, erkennbar an der starken Vertiefung der Farbe. Erhitzt man die Gemische dann noch kurze Zeit am Rückflußkühler, so scheiden sich während des Siedens rotorange krystallinische Niederschläge aus, die umkrystallisiert scharf bei 192<sup>0</sup> bzw 162<sup>0</sup> schmelzen, bromfrei sind und sich nach jeder Richtung hin — auch durch die Kontrolle des Misch-Schmelzpunktes als übereinstimmend mit den

aus [*p*-Methyl-*m*-nitro-phenyl-azo]-acetylaceton gewonnenen Präparaten erwiesen. Wir sahen deswegen von ihren Elementaranalysen ab. Diese Bildungsweise von Azo-pyrazolonen ist so überraschend und so völlig neu, daß sie sich nur durch die folgenden Grundgleichungen erklären läßt:



VIII. a + Phenyl-hydrazin = 2 aq + 3.5-Dimethyl-1-phenyl-4-[*p*-methyl-*m*-nitro-anilin-azo]-pyrazol.



Die beiden Bromwasserstoff-Moleküle werden von der freigemachten Base c oder von überschüssigem Phenyl-hydrazin (bzw. Hydrazin) gebunden, CO<sub>2</sub> entweicht.

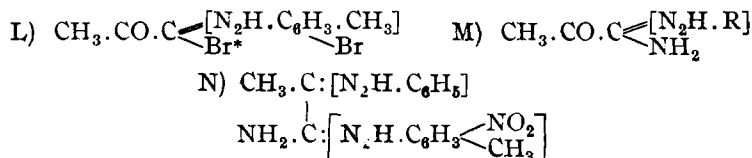
0.45 g Brenztrauben-[*p*-methyl-*m*-nitro-phenylhydrazon]-säure-(bromid) wurden in 20 ccm schwach salzsaurem Alkohol gelöst, mit 0.8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der ausfallende und umkrystallisierte Niederschlag bildet gelborange, glänzende Blättchen vom Schmp. 235°, löst sich in Eisessig mit gelber, in verdünnter Natronlauge mit tiefblauer Farbe und ist das Oxim des Brenztrauben-[*p*-methyl-*m*-nitro-phenylhydrazon]-säure-(bromids).

0.1515 g Sbst.: 0.2111 g CO<sub>2</sub>, 0.0449 g H<sub>2</sub>O. — 0.0863 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 728 mm). — 0.1081 g Sbst.: 0.0670 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Br (315). Ber. C 38.10, H 3.52, N 17.47, Br 25.36.  
Gef. „ 38.01, „ 3.25, „ 17.23, „ 26.38.

Erhitzt man die erste Mutterlauge des „Oximbromids“ weiter 12 Stdn. unter Rückfluß, so wird die Lösung langsam himbeerrot. Beim Erkalten fällt eine Substanz aus, die umkrystallisiert bei 140° schmilzt, bromfrei ist und sich als reines 3.5-Dimethyl-4-[*m*-nitro-*p*-methyl-anilin-azo]-isoxazol erwies.

Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Brenztrauben-(hydrazon)-säure-(chloriden)\* bewiesen wir durch ihre Umwandlung in Hydrazidine vom Typus M<sup>11)</sup>.



<sup>11)</sup> Bülow und Neber, B. 45, 3752 [1912].

1 g Brenztrauben- $[p$ -methyl-phenylhydrazon]-säure-(chlorid) wurde in 20 ccm Alkohol gelöst und Ammoniakgas in die noch heiße Lösung eingeleitet, die durch die Reaktionswärme wieder zum Sieden kommt. Die Umsetzung ist nach  $\frac{1}{2}$  Min. beendet. Aus der tiefdunklen Lösung fällt beim Erkalten ein Teil des Hydrazidins aus, der Rest durch Zusatz von wenig Wasser, wodurch gleichzeitig das gebildete Chlorammonium in Lösung bleibt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Weingeist erhielten wir bronzefarbene, bei  $164^{\circ}$  schmelzende Blättchen. Ausbeute 0.9 g. Dasselbe Brenztrauben- $[p$ -methyl-phenylhydrazon]-säure-[amid] gewannen wir aus dem entsprechenden Bromid. Löslichkeits-Anomalien zeigen sich nicht.

0.1047 g Sbst.: 0.2398 g  $\text{CO}_2$ , 0.0652 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0869 g Sbst.: 17.5 ccm N ( $20^{\circ}$ , 734.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_3$  (191). Ber. C 62.80, H 6.85, N 21.98. Gef. C 62.49, H 6.97, N 22.26.

Brenztrauben- $[4$ -methyl-3-nitro-phenylhydrazon]säure(amid). Man löst 1 g des entsprechenden Chlorides oder Bromides in 20 ccm Alkohol und leitet in die siedende Lösung kurze Zeit Ammoniak ein. Aus der tief kirschroten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten der größte Teil des „Hydrazidins“ aus. Umkrystallisiert scheidet sich das Produkt, je nach der Art des Erkaltenlassens, in tief carminroten Nadelchen oder in derben, dunkelroten, fast schwarzen Prismen aus. Beide schmelzen bei  $174^{\circ}$ .

0.1373 g Sbst.: 0.2545 g  $\text{CO}_2$ , 0.0670 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0847 g Sbst.: 17.8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 735 mm).

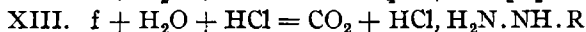
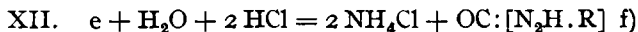
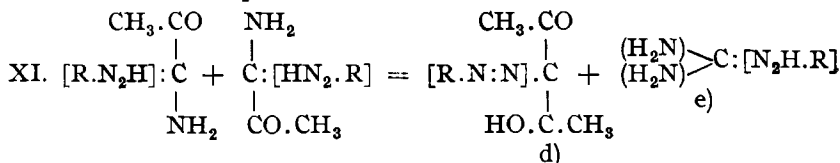
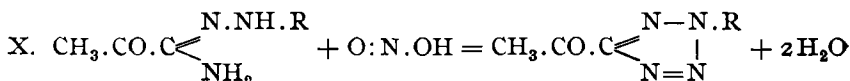
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$  (236). Ber. C 50.83, H 5.12, N 23.73. Gef. C 50.57, H 5.46, N 23.68.

Das Vorhandensein der Ketogruppe wurde durch ihre Umwandlung in das Phenyl-hydrazon (N) bewiesen. Es bildet feine, violette Krystalle mit bläulichem Schimmer und schmilzt bei  $204^{\circ}$ .

0.0784 g Sbst.: 18.5 ccm N ( $20^{\circ}$ , 734 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_6$  (326). Ber. N 25.77. Gef. N 26.08.

Von den Hydrazidinen glaubten wir durch Behandlung mit salpetriger Säure zu Tetrazol-Derivaten im Sinne der Gleichung X gelangen zu können. Das war nicht der Fall, sondern es bildete sich aus ihnen — und zwar durch die Einwirkung der zugefügten konz. Salzsäure — in geradezu verblüffender Reaktion und in bester Ausbeute unser Ausgangsmaterial:  $[m$ -Nitro- $p$ -toluidin-azo]-acetylaceton. Seine Bildung charakterisieren wir durch die Gleichungen XI, XII und XIII.



Um diese einzig dastehende Reaktion sicherzustellen, führten wir das aus dem Hydrazidin gewonnene d =  $[m$ -Nitro- $p$ -toluidin-azo]-acetylaceton nach beschriebenen Methoden in entsprechende Pyrazol- und Isoxazol-

Derivate über, die nach jeder Richtung hin übereinstimmten mit den aus entsprechenden [Arylamin-azo]-acetylaceton-Kombinationen gewonnenen Hydrazin-, Phenylhydrazin- und Hydroxylamin-Kondensationsprodukten.

Zum Schluß bewiesen wir noch direkt das Vorhandensein der Enolgruppe im [Arylamin-azo]-acetylaceton durch Herstellung entsprechender Metallsalze: 0.2 g metallisches Natrium wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und mit der Lösung von 1 g [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton in 30 ccm absol. Äther vermischt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv orange färbt. Nach einiger Zeit fällt ein orangeroter Niederschlag aus (Schmp. 228°, 0.85 g Ausbeute), der in indifferenten organischen Solvenzien unlöslich ist und durch Wasser hydrolytisch gespalten wird.

0.0348 g Stbst.: 0.0258 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.3228 g Stbst.: 0.1011 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na (240). Ber. Na 9.57. Gef. Na 9.87, 9.9.

Cu-Salz des [*p*-Toluidin-azo]-acetylacetons: Grünbraune bis eisengraue Schüppchen, bei 191° schmelzend. Ausbeute 0.8 g aus 1 g. Es wird durch Wasser gespalten, löst sich dunkel-braunrot in Chloroform.

0.2126 g Stbst.: 0.0332 g Cu. — C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cu (498). Ber Cu 12.78. Gef. Cu 12.48.

### 258. Alexander Kiesel: Richtigstellung des Schmelzpunktes der Cerotinsäure.

[Aus dem Timiriaseff-Forschungsinstitut zu Moskau.]

(Eingegangen am 4. Mai 1925.)

Wenn man eine graphische Darstellung der Veränderung der Schmelzpunkte in der homologen Reihe der gesättigten unverzweigten natürlichen Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl vornimmt, muß es auffallen, daß die Cerotinsäure, deren Schmelzpunkt zu 78—79.5° angegeben wird<sup>1)</sup>, nicht gut in die Reihe hineinpaßt. Dasselbe trifft auch für Behensäure zu, da für diese neben dem in die Reihe gut hineinpassenden Schmelzpunkt 80—82° auch die Schmelzpunkte 77° und sogar 84° angegeben werden<sup>2)</sup>.

Freilich haben wir bisher Beweise für die unverzweigte Verkettung der Kohlenstoffatome und die  $\alpha$ -Stellung der Carboxylgruppe nur für die Fettsäuren bis C<sub>22</sub>; es ist aber doch höchst wahrscheinlich, daß die öfter in Pflanzen und Tieren aufgefundenen höheren Fettsäuren, besonders Cerotin- und Melissinsäure, derselben Reihe angehören.

Während einer Untersuchung von Sporen zweier Farne, nämlich *Aspidium filix mas* und *Asplenium filix femina*, gelang es mir, in diesen Cerotinsäure nachzuweisen, deren Schmelzpunkt bei 85—85.5° lag. Dieser Schmelzpunkt paßt recht gut in die Kurve der Schmelzpunkte hinein, wie aus der beifolgenden Zeichnung zu ersehen ist, und muß dem richtigen Schmelzpunkt der Cerotinsäure, C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, mit gerader Verkettung der Kohlenstoffatome und  $\alpha$ -Stellung der Carboxylgruppe entsprechen.

Der Cerotinsäure-Gehalt der Sporen von *Aspidium filix mas* betrug 3.95% des Trocken-Gewichts der Sporen, derjenige der Sporen von *Asplenium filix femina* ca. 2%; aus 117.9 g Trocken-Gewicht der ersteren wurden 4.66 g,

<sup>1)</sup> B. Brodie, A. 67, 180 [1848]; R. Henriques, B. 30, 1415 [1897]; vergl. Beilstein, Handb. d. Organ. Chem. 2. Bd. [1920]. Im Biochemischen Handlexikon, Bd. 1, 2. H., S. 1020, ist irrümlicherweise unter Hinweis auf Henriques der Schmp. 82.5° angegeben. Henriques gibt 78.5° an.

<sup>2)</sup> vergl. Beilstein.