

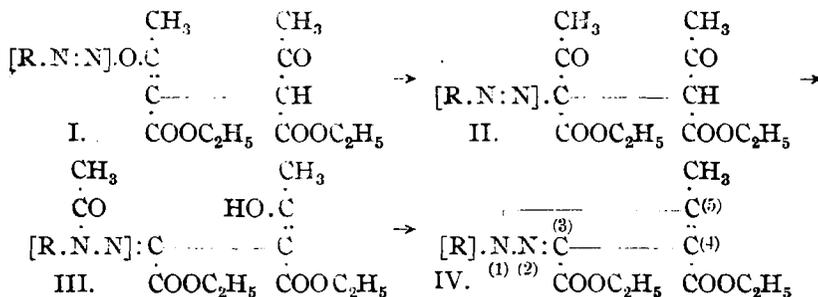
### 352. C. Bülow und K. Baur: Neue Azokombinationen mit Diacet-bernsteinsäure-ester und die Bülowsche Synthese substituierter Pyrazole.

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

(Eingegangen am 20. Juli 1925.)

In früheren Mitteilungen haben Bülow und Schlesinger<sup>1)</sup> erstmals über fettaromatische Azokombinationen mit Diacet-bernsteinsäure-ester und über eine eigenartige Synthese substituierter Pyrazole berichtet. Seit den Arbeiten von Stolz<sup>2)</sup> und insbesondere von Bülow<sup>3)</sup> besteht kein Zweifel mehr, daß in den einfachen Umsetzungsprodukten der [Arylamin-azo]-diacetbernsteinsäure-ester wirkliche, echte Pyrazol-Derivate vorliegen und nicht, wie früher angenommen, Derivate des Iso-pyrazols.

Wir haben diese interessante Reaktion erweitert, indem wir ausgingen von Diazoverbindungen monoacetylierter Diamine und von entsprechenden Tetrazoverbindungen. Die Verkupplung mit Diacet-bernsteinsäure-ester und den Pyrazol-Ringschluß formulieren wir, auch im Einklang mit den Ansichten Dimroths<sup>4)</sup> folgendermaßen:



Die Diazoverbindung reagiert mit der Enolform des Diacet-bernsteinsäure-esters; ein *O*-Azokörper (I) ist nicht isolierbar; es erfolgt die unmittelbare Bildung des *C*-Azokörpers (II). Das Hydrazon (III) muß entstehen durch Wanderung einer Acetylgruppe an das  $\alpha$ -Stickstoffatom; es ist ein ebenfalls nicht zu fassendes Zwischenprodukt, das durch Essigsäure-Abspaltung sofort in das stabile Endprodukt, das Pyrazol-Derivat (IV), übergeht. Obiges Schema erklärt somit außer der Kupplungsreaktion in sinngemäßer Weise den leichten Übergang der [Arylamin-azo]-diacetbernsteinsäure-ester in die Pyrazol-Derivate.

Unseren Versuchen<sup>5)</sup> entnehmen wir folgende kurze Mitteilungen.

#### Beschreibung der Versuche.

[Acet-*p*-phenylendiamin-azo]-diacetbernsteinsäure-ester  
(II, R=CH<sub>3</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

3 g Acet-*p*-phenylendiamin werden mit 30 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure übergossen und unter Kühlung durch Zusatz von 5.7 ccm Natriumnitrit-Lösung<sup>6)</sup> diazotiert. 5.3 g Diacet-bernsteinsäure-

<sup>1)</sup> B. 32, 2880 [1899], 33, 3362 [1900].      <sup>2)</sup> B. 33, 262 [1900].

<sup>3)</sup> B. 33, 3266 [1900].

<sup>4)</sup> B. 40, 2404, 4460 [1907]; insbesondere aber: B. 41, 4012 [1908].

<sup>5)</sup> vergl. K. Baur, Dissertat., Tübingen 1924, S. 96 ff.

<sup>6)</sup> sie enthält in 100 ccm 25 g Natriumnitrit.

ester, gelöst in 60 ccm Alkohol, versetzt man mit 5 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 15 ccm Wasser. In diese etwa 10° warme Lösung wird die eiskalte Diazolösung portionsweise im Verlauf einer Viertelstunde unter Umrühren eingegossen. Das Kombinationsgemisch bleibt in Eis 5 Std. stehen. Dann rührt man mit der Turbine 100 ccm Wasser tropfenweise ein, fällt so das zunächst zähe Reaktions-Endprodukt aus, entfernt das Eis und rührt bei Zimmertemperatur solange weiter, bis die Masse fest geworden ist. Ihre Reinigung gelingt durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol. Die fast farblose, neue Substanz krystallisiert in sehr kleinen Nadelchen. Schmp. 134°.

0.1261 g Sbst.: 0.2636 g CO<sub>2</sub>, 0.0692 g H<sub>2</sub>O. — 0.1885 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 726 mm<sup>7</sup>).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (419.3). Ber. C 57.26, H 6.01, N 10.02. Gef. C 57.03, H 6.14, N 10.10.

Der Körper zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht. Er geht leicht, schon bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung, ferner beim Kochen mit verd. Alkohol oder schwacher Essigsäure, sowie beim Schmelzen unter Essigsäure-Abspaltung über in das gut charakterisierte Pyrazol-Derivat, den

5-Methyl-1-[*p*-acetylamino-phenyl]-pyrazol-3.4-dicarbonsäure-ester (IV, R = CH<sub>3</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Dieser läßt sich bequemer in einer Reaktion durch Verkochen des ursprünglichen Kupplungsgemisches mit Wasserdampf erhalten. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, erhält man, nach Behandlung mit etwas Tierkohle, völlig farblose, sechseckige Täfelchen vom Schmp. 158°.

0.1240 g Sbst.: 0.2735 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O. — 0.2195 g Sbst.: 23.3 ccm N (19°, 733 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (359.3). Ber. C 60.14, H 5.89, N 11.70. Gef. C 60.17, H 6.06, N 11.77.

Die Verseifung dieses Esters mit alkoholischem Kali führt zur:

5-Methyl-1-[*p*-acetylamino-phenyl]-pyrazol-3.4-dicarbonsäure.

Durch Kochen von 2 g Ester mit 40 ccm Alkohol, welcher 2.5 g Ätzkali enthält, resultiert zunächst das Dikaliumsalz, aus dessen wäßriger Lösung durch Eisessig die Dicarbonsäure nicht gefällt wird. Salzsäure scheidet aus der zuvor mit genügender Menge Eisessig versetzten Lösung die freie Säure in einheitlichen Nadelchen ab. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 264°.

0.1181 g Sbst.: 0.2391 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (303.2). Ber. C 55.43, H 4.32, N 13.86. Gef. C 55.23, H 4.55, N 14.09.

Die Acidität der Säure läßt sich sehr exakt durch Titration ermitteln.

Das 5-Methyl-1-[*p*-acetylamino-phenyl]-pyrazol,

das durch Entcarboxylierung der Dicarbonsäure bei einer Temperatur von 270° gewonnen wurde, konnte infolge großer Schwerlöslichkeit nicht analysenrein erhalten werden.

Die entacetylierte

5-Methyl-1-[*p*-amino-phenyl]-pyrazol-3.4-dicarbonsäure wird dargestellt durch Verseifung von 2 g Ester mit 15 ccm Salzsäure (1:1). Nach vorübergehend eingetretener Lösung erfolgt rasch eine reichliche Abscheidung der neuen Säure. Zur Reinigung wird sie mit Alkohol ausgekocht. Schmp. 276° (unter Zersetzung).

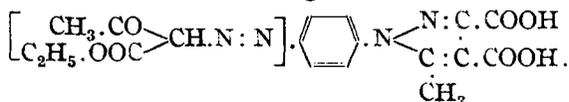
<sup>7</sup>) N über 33-proz. Lauge aufgefangen.

0.1258 g Sbst.: 0.2527 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1206 g Sbst.: 18.0 ccm N (28°, 741 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (261.3). Ber. C 55.16, H 4.25, N 16.09. Gef. C 54.80, H 4.72, N 16.03.

Der Körper zeigt seiner Konstitution entsprechend (IV, R = NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und COOH statt COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) deutlich amphoteren Charakter; ein festes Chlorhydrat ist nicht bekannt geworden. Die mineralsaure Suspension gibt indessen bei Nitrit-Zusatz eine klare Diazolösung, welche, wie unsere neuesten Versuche zeigten, unter geeigneten Bedingungen mit Keto-Enol-Desmotropen vom Typus des Acetessigesters verkuppelt werden kann.

[5-Methyl-pyrazol-3,4-dicarbon-säure-1-*p*-anilin-azo]-acetessigester,



1.3 g der 5-Methyl-1-[*p*-amino-phenyl]-pyrazol-3,4-dicarbon-säure werden in 75 ccm Wasser und 3 ccm konz. Salzsäure aufgeschlämmt und mit 1.5 ccm (25-proz.) Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Um eine klare Diazolösung zu erhalten, ist schließliches Erwärmen auf 65–75° erforderlich. Gleichzeitig hat man 1.3 g Acetessigester in 30 ccm Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von 2.2 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Die fertige Diazolflüssigkeit wird unter ständigem Umrühren in dünnem Strahl in die auf 35° erwärmte Acetessigester-Lösung eingegossen. Die entstandene Abscheidung saugt man nach 1-tägigem Stehen ab. Sie ist alkali-haltig und wird zur Reinigung zuerst mit 12 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure eine Viertelstunde auf dem Wasserbade behandelt, dann wieder abgesaugt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wenig Weingeist ist die gelbe Substanz rein; sie schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens bei 215–216° unter Zersetzung.

0.1150 g Sbst.: 0.2253 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O. — 0.1640 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 733 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (402.3). Ber. C 53.71, H 4.51, N 13.93. Gef. C 53.45, H 4.87, N 14.27.

Die Kombination der wie oben bereiteten Diazolösung mit Acetessig-säure-anilid, das wir für solche Zwecke besonders empfehlen, führte ver-hältnismäßig glatt zum:

[5-Methyl-pyrazol-3,4-dicarbon-säure-1-*p*-anilin-azo]-acet-essigsäure-anilid.

Die der obigen ganz analoge Kombinationsmethode ergibt ein in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Rohprodukt. Um den Körper krystallinisch und analysenrein zu erhalten, wird er zweckmäßig aus viel siedendem Acetessigester umkrystallisiert, wobei man etwa Ungelöstes heiß an der Pumpe abfiltriert. Zersetzungspunkt ca. 266°.

0.1199 g Sbst.: 0.2571 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub> (449.3). Ber. C 58.78, H 4.26. Gef. C 58.50, H 4.46.

Zur Titration ist dieser Körper nicht geeignet. Die wäßrige Lösung seines Pyridin-salzes gibt mit Metallsalzen Fällungen.

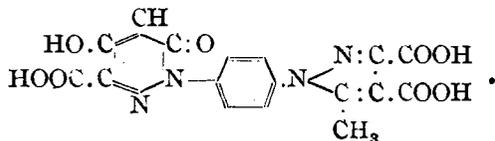
[5-Methyl-pyrazol-3.4-dicarbonensäure-1-p-anilin-azo]-aceton-dicarbonensäure-ester.

2.5 g eines 2-mal im Vakuum fraktionierten Aceton-dicarbonensäure-esters werden in 55 ccm Alkohol verteilt und mit 2.2 g Natriumacetat (wasserfrei) in 12 ccm Wasser versetzt. Die in denselben Mengenverhältnissen wie oben bereitete, heiße Diazolösung wird rasch zugefügt. Den nach 1 $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen gebildeten Niederschlag filtriert man ab und löst ihn zur Reinigung in 30 ccm Alkohol. Durch Zusatz von 30 ccm Wasser erreicht man, daß spießige Blättchen auskrystallisieren. Die neue Substanz ist krystallwasser-haltig. Trotz vieler Versuche gelang es nicht, einwandfrei zu ermitteln, ob 1 oder 2 Mol. Krystallwasser anzunehmen sind. Die im Vakuum bei ca. 97° zur Gewichtskonstanz getrocknete, gelbe Substanz schmilzt unscharf bei etwa 140°; sie gab folgende Analysenzahlen:

0.1214 g Subst.: 0.2376 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O. — 0.1226 g Subst.: 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0534 g H<sub>2</sub>O. — 0.1254 g Subst.: 13.5 ccm N (19°, 747 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (474.3). Ber. C 53.15, H 4.67, N 11.82.  
Gef. „ 53.39, 53.40, „ 4.65, 4.87, „ 12.34.

Bei Behandlung des vorstehenden Körpers mit Ätzkali durfte man wohl nach früheren Arbeiten<sup>8)</sup> erwarten, daß eine „Anhydro-azo-aceton-dicarbonensäure“, bzw. nach den jetzigen Anschauungen ein Produkt entstehen würde, das einen Pyridazin-, einen Benzol- und einen Pyrazolring enthielte, und dem folgende Struktur zukäme:



Die tatsächlich gewonnene, in feinsten Nadelchen krystallisierte, weiße Substanz zeigt einen Zersetzungspunkt von 265°.

Die gefundenen Analysenzahlen entsprechen jedoch nicht ganz den erwarteten Werten; anscheinend war die recht schwierige Reinigung nur unvollständig gelungen.

0.1152 g Subst.: 0.2074 g CO<sub>2</sub>, 0.0401 g H<sub>2</sub>O. — 0.1202 g Subst.: 0.216 $\frac{1}{2}$ g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1138 g Subst.: 13.4 ccm N (17°, 737 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (400.2). Ber. C 50.99, H 3.02, N 14.00.  
Gef. „ 49.12, 49.23, „ 3.89, 3.89, „ 13.40.

Bevor wir uns dem neuen Kapitel der Untersuchung des [Monoacetyl-benzidin-azo]-diacetbernsteinsäure-esters zuwenden konnten, war Monoacetyl-benzidin in größerer Menge herzustellen. Schmidt und Schulte<sup>9)</sup> haben es in den Mutterlaugen beobachtet, welche bei der Darstellung von Diacetyl-benzidin<sup>10)</sup> zurückbleiben. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen haben wir nachstehende Methode als die geeignetste ausgearbeitet. Erst später bekamen wir Kenntnis von der ähnlichen, jedoch nicht vorzuziehenden Arbeitsweise Cains<sup>11)</sup>.

<sup>8)</sup> Bülow und Höpfner, B. 34, 81 [1901]; W. Höpfner, Dissertat., Tübingen 1901, S. 14. Von H. Göller, Dissertat., Tübingen 1910, wurde die „Anhydro-azo-aceton-dicarbonensäure“ fälschlich als Cinnolin-Abkömmling angesehen.

<sup>9)</sup> B. 12, 489 [1879]; A. 207, 332 [1881]. <sup>10)</sup> B. 5, 236 [1872].

<sup>11)</sup> Soc. 95, 716 [1909]; C. 1909, II 18.

*N*-Monoacetyl-benzidin.

25.2 g technisches, destilliertes Benzidin werden in 490 ccm und ebenso 14 g Essigsäure-anhydrid in 210 ccm Chloroform gelöst. Die auf + 5° abgekühlten Lösungen gibt man unter starkem Umrühren sehr rasch zusammen und läßt die sofort festgewordene Masse an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Am andern Tag wird das Lösungsmittel in lebhaftem Tempo abdestilliert und der Rückstand getrocknet. Diese Masse kocht man mit 400 ccm Alkohol einige Zeit unter Rückfluß und filtriert noch heiß an der Pumpe. Der ungelöste Rückstand wird verworfen. Aus dem heißen Filtrat erhält man nach Behandlung mit Tierkohle, Entfernung von etwas Lösungsmittel durch Destillation und nach Zugabe von wenig Wasser beim Erkalten 10.5 g Rohprodukt. Durch Einengen der Mutterlauge ergeben sich abermals 7.2 g. Die Gesamtausbeute entspricht 57% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle und durch Zusatz von etwas Wasser zur heißen Lösung gewinnt man das *N*-Monoacetyl-benzidin rein weiß. Meist spießige, büschelig oder kugelig angeordnete Nadelchen. Schmp. 195–196°. Außer durch Elementaranalyse wurde das *N*-Monoacetyl-benzidin identifiziert durch Herstellung des entsprechenden Pyrrol-Derivats nach der Knorr-Bülow'schen Synthese<sup>12)</sup> durch Kondensation mit Diacet-bernsteinsäure-ester. Der erhaltene 2.5-Dimethyl-pyrrol-1-[*p*-acetylamino-diphenyl]-3.4-dicarbon säureester schmilzt bei 198°.

[*N*-Monoacetyl-benzidin-azo]-diacetbernsteinsäure-ester<sup>13)</sup>  
(II, R = CH<sub>3</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

2.4 g *N*-Monoacetyl-benzidin werden in einer Reibschale mit 50 ccm Wasser und 7 ccm konz. Salzsäure übergossen. Durch Zusatz von 3.5 ccm Nitrit-Lösung (25-proz.) wird bei Zimmertemperatur diazotiert. Sodann zerreibt man das Ungelöste, erwärmt auf einem Wasserbad auf 35° und läßt 1/2 Stde. bei dieser Temperatur stehen. Die an der Pumpe durch gehärtetes Filter filtrierte Diazolösung wird im Verlauf einer halben Stunde mit der Turbine eingerührt in eine Lösung 2.5 g Diacet-bernsteinsäure-ester in 60 ccm Alkohol, welche mit 7 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 20 ccm Wasser versetzt war. Es fällt bald eine schmierige Masse aus, die jedoch fest wird, wenn man weitere 2 Stdn. rührt und dafür sorgt, daß die an den Wänden des Becherglases haftende Schmiere von Zeit zu Zeit losgelöst wird. Das Rohprodukt wird aus wenig absolutem Alkohol, unter kurzer Behandlung mit Tierkohle, umkrystallisiert. Schmp. 163° (unt. Zers.). (Bei einem einzigen der vielen Kombinationsversuche wurde sofort ein festes Produkt erhalten, das sich als besonders rein erwies.)

0.1208 g Sbst.: 0.2781 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O. — 0.2014 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (495.4). Ber. C 63.00, H 5.90, N 8.48. Gef. C 62.80, H 6.17, N 8.46.

Der Körper zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht. Er geht, wie sein voranstehend erwähntes, einfacheres Analogon beim Kochen seiner verdünnt-alkoholischen Lösung, sowie beim Schmelzen unter Essigsäure-Abspaltung leicht über in das Pyrazol-Derivat, den

<sup>12)</sup> B. 17, 2057 [1884], 18, 299, 1558 [1885]; A. 236, 290 [1886].

<sup>13)</sup> Weitere Monoacetyl-benzidin-Derivate vergl.: K. Baur, ungedruckte Dissertat., Tübingen 1924, S. 92 ff. — Angenommene Nomenklatur: Bülow, Technologie der Azofarbstoffe, Bd. 2, S. 12 ff.

5-Methyl-1-[p-acetylamino-diphenyl]-pyrazol-3.4-dicarbon-  
säure-ester (IV, R = CH<sub>3</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Dieser läßt sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren. Die völlig farb-  
losen, rechteckig begrenzten Täfelchen schmelzen bei 168°.

0.1198 g Subst.: 0.2902 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1704 g Subst.: 15.1 ccm N (15°,  
727 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (435.4). Ber. C 66.18, H 5.79, N 9.65. Gef. C 66.09, H 5.95, N 9.91.

Saures Kaliumsalz der 5-Methyl-1-[p-acetylamino-diphenyl]-pyrazol-  
3.4-dicarbonensäure.

2 g reiner Ester werden mit alkohol. Kali (2.5 g Ätzkali in 40 ccm Alkohol) ver-  
seift. Das ausfallende neutrale Kaliumsalz wird in 50 ccm Wasser gelöst. Durch Ein-  
leiten von Kohlendioxyd fällt das saure Kaliumsalz in krystalliner Form aus. Zer-  
setzungspunkt 325°.

0.1407 g Subst.: 0.0285 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>K (417.4). Ber. K 9.37. Gef. K 9.09.

Durch Fällen der wäßrigen Lösung des neutralen bzw. der Lösung des  
sauren Salzes in äußerst verd. Kalilauge mit schwacher Salzsäure erhält  
man die freie Dicarbonensäure. Schmp. 285° (unt. Zers.). Die Acidität der  
Säure wurde durch Titration identifiziert. Die Elementaranalyse eines 2-mal  
aus Eisessig umkrystallisierten Produktes ergab weniger schöne Resultate.

Die entacetylierte

5-Methyl-1-[p-amino-diphenyl]-pyrazol-3.4-dicarbonensäure  
(IV, R = NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und COOH statt COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

wird erhalten durch Verseifung des Esters mit Salzsäure (1:1). Man kocht  
die Substanz etwa 6 Stdn. unter Rückfluß, wodurch das anfänglich amorphe  
Produkt krystallisiert erhalten wird. Merkwürdigerweise existiert auch hier  
kein festes Chlorhydrat. Die rein weiße Substanz schmilzt bei 287° (unt. Zers.)  
und läßt sich durch Titration identifizieren. Mangels eines geeigneten Lösungs-  
mittels konnte die neue Säure nicht umkrystallisiert werden.

0.1026 g Subst.: 0.2381 g CO<sub>2</sub>, 0.0447 g H<sub>2</sub>O. — 0.1417 g Subst.: 16.2 ccm N (24°,  
736 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (337.2). Ber. C 64.08, H 4.48, N 12.46. Gef. C 63.31, H 4.87, N 12.43.

Bei beiden soeben beschriebenen Dicarbonensäuren zeigt sich in aller Schärfe  
die oft beobachtete Tatsache, daß Diphenyl-Derivate nur mit vieler  
Mühe so rein zu erhalten sind wie ganz analog gebaute, einfachere Benzol-  
Abkömmlinge. Die wenig ansprechenden Eigenschaften beider aus dem  
5-Methyl-1-[p-acetylamino-diphenyl]-pyrazol-3.4-dicarbonensäure-ester ge-  
wonnenen Säuren machten den Verzicht auf eine weitere Untersuchung der  
entcarboxylierten Pyrazole leicht.

Diacetbernsteinsäure-ester-[azo-benzidin-azo]-diacetbernstein-  
säure-ester.

Eine aus 1.8 g Benzidin (rein), 7 ccm konz. Salzsäure, 20 ccm Wasser  
mit 6 ccm Nitrit-Lösung bei Zimmertemperatur bereitete Tetrazolösung  
wird unter 0° abgekühlt und portionsweise unter Umrühren eingegossen  
in eine Lösung von 5.3 g Diacet-bernsteinsäure-ester in 100 ccm Al-  
kohol, die mit 7 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 30 ccm Wasser versetzt  
war und etwa die gleiche Temperatur zeigte. Das Kombinationsgemisch  
bleibt über Nacht in einer Kältemischung im Eisschrank stehen. Die andern  
Tags abgeschiedene halb feste Masse wird fest, wenn man das Ganze sehr

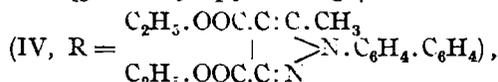
langsam unter Umrühren auf 35° erwärmt. Durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt, schmilzt der schwach gelb gefärbte Körper bei 152° unter Zersetzung.

0.1204 g Sbst.: 0.2644 g CO<sub>2</sub>, 0.0651 g H<sub>2</sub>O. — 0.1789 g Sbst.: 12.6 ccm N (13°, 737 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (722.6). Ber. C 59.81, H 5.86, N 7.76. Gef. C 59.91, H 6.05, N 8.05.

Die Analysenzahlen lassen auf spurenweise Beimengung von Pyrazol-körper schließen. Der Azokörper zeigt die Bülowische Reaktion nicht und geht, beim Kochen seiner verdünnt alkoholischen oder essigsäuren Lösung sowie beim Schmelzen, unter Essigsäure-Abspaltung über in den

1-*p*-Diphenyl-bis-[5-methyl-pyrazol-3.4-dicarbon-säure-ester],



der auch direkt durch Verkochen der bei Zimmertemperatur bereiteten Kombinationsmischung mit Wasserdampf erhalten wird. Das Rohprodukt wird zwecks Reinigung und Vervollständigung der Pyrazol-Bildung in verd. Alkohol längere Zeit zum Sieden erhitzt und zum Schluß mit Tierkohle entfärbt. Unregelmäßig derbe und doppelkeilförmige Krystalle. Schmp. 141°.

0.1186 g Sbst.: 0.2773 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O. — 0.1927 g Sbst.: 16.1 ccm N (13°, 743 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (602.5). Ber. C 63.76, H 5.69, N 9.30. Gef. C 63.79, H 6.00, N 9.63.

Saures Kaliumsalz der 1-*p*-Diphenyl-bis-[5-methyl-pyrazol-3.4-dicarbon-säure].

Die Verseifung von 29 g Ester mit 100 ccm Alkohol, der 4.5 g Ätzkali enthält, liefert das neutrale Tetrakaliumsalz. Es wird abgesaugt und in 80 ccm Wasser gelöst. Durch Einleiten von Kohlendioxyd erhält man eine krystallisierte Abscheidung des sauren Dikaliumsalzes, das sich im Schmelzpunktsapparat bis 350° nicht verändert. 0.1653 g Sbst.: 0.0514 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>K<sub>2</sub> (566.5). Ber. K 13.80. Gef. K 13.95.

Die freie Tetracarbon-säure wird erhalten, indem man die Lösung des neutralen Kaliumsalzes bei gelinder Wärme mit verd. Salzsäure fällt. Der Niederschlag wird auf gehärtetem Filter abgesaugt, getrocknet und gepulvert. Die rein weiße Substanz schmilzt bei 302° unter Zersetzung. Durch Titration konnte die Säure identifiziert werden.

Eine Verseifung des Esters durch Salzsäure (1:1) trat auch bei mehrstündiger Behandlung in der Siedehitze nicht ein, was als Beweis des a. a. O.<sup>14)</sup> mehrfach ausgesprochenen Satzes von der besonderen Stabilität symmetrisch konstituierter Diphenyl-Derivate angesehen werden kann.

<sup>14)</sup> l. c., S. 39, 40, 41, 46, 47, 60.