

Tabelle I.

Bezeichnung der Azoverbindung	Formel	Schmp. I.	Schmp. II.	Existenz- gebiet	kr.-fl. Eigenschaften
Äthylen-methoxy	$\text{CH}_3\text{O} \langle \rangle \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{N}=\text{N} \langle \rangle \text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	etwa 220°	158°	etwa 62°	en. kr.-fl.
Äthylen-äthoxy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \rangle \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{N}=\text{N} \langle \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	etwa 220°	167°	etwa 53°	en. kr.-fl.
Methyl-äthylen-methoxy	$\text{CH}_3\text{O} \langle \rangle \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{N}=\text{N} \langle \rangle \text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	etwa 200°	123° 124°	etwa 76°	en. kr.-fl.
Methyl-äthylen-äthoxy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \rangle \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{N}=\text{N} \langle \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$	etwa 210°	115°	etwa 95°	en. kr.-fl.
Dimethyl-äthylen-methoxy ...	$\text{CH}_3\text{O} \langle \rangle \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{N}=\text{N} \langle \rangle \text{OCH}_3$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	etwa 188°	171,5°	etwa 16°	en. kr.-fl.
Dimethyl-äthylen-äthoxy	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \rangle \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{N}=\text{N} \langle \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	etwa 187°	170°	etwa 17°	en. kr.-fl.

Tabelle II.

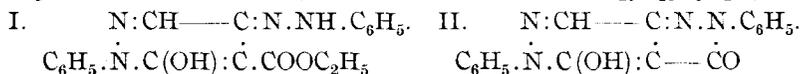
Bezeichnung der Azoverbindung	Formel	Schmp. I.	Schmp. II.	Existenzgebiet	kr.-fl. Eigenschaften
Glyoxal-bis-anisidin	$\text{CH}_3\text{O} \langle \rangle \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} \text{C} = \text{N} \langle \rangle \text{OCH}_3$	142°	158°	— 16°	mo. kr.-fl.
Methyl-glyoxal-bis-anisidin	$\text{CH}_3\text{O} \langle \rangle \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C} = \text{N} \langle \rangle \text{OCH}_3$	—	107°	—	mo. kr.-fl. (schwach)
Dimethyl-glyoxal-bis-anisidin	$\text{CH}_3\text{O} \langle \rangle \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C} = \text{N} \langle \rangle \text{OCH}_3$	—	186°	—	nicht kr.-fl.
Glyoxal-bis-phenetidin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \rangle \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array} \text{C} = \text{N} \langle \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	105°	150°	+ 15°	en. kr.-fl.
Methyl-glyoxal-bis-phenetidin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \rangle \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C} = \text{N} \langle \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	113.5°	111°	+ 2.5°	en. kr.-fl.
Dimethyl-glyoxal-bis-phenetidin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \rangle \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C} = \text{N} \langle \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	—	181°	—	mo. fl.-kr. an kleinen Tropfen

Daß die Kondensprodukte von Anisidin und Phenetidiu mit Glyoxal u. a. mehr oder weniger kr.-fl. sind, mag zur Bestätigung unserer Ergebnisse angeführt werden (Tab. II), auch daß diese Produkte mit der Gruppe $-\text{CH}=\text{N}.\text{Aryl}$ eine ähnliche blaue Lösung mit konz. H_2SO_4 geben, wie die Azokörper mit $-\text{N}=\text{N}.\text{Aryl}$, während die Osazone mit $=\text{N}-\text{NH}.\text{Aryl}$ eine grüne Färbung zeigen.

Die Untersuchung der Azoverbindungen aus *p*-Hydrazino-benzoesäure, welche cyclisch die Eigenschaften einer Art von *o*-Dicarbonsäure, linear aber die einer kr.-fl. *p*-Dicarbonsäure haben könnte, steht noch aus. Mißlungen ist der Versuch, das Terephthal-bis-phenyl-hydrazon durch Oxydation in die zugehörige Azoverbindung zu verwandeln, doch möchten wir daraus keinen Einwand gegen unsere Schlußfolgerungen herleiten.

Die in Tabelle I aufgeführten oberen I. Schmelzpunkte können nur annähernd gelten, da sie nach der „Seger-kegel Methode“ (Vergleich mit Krystallsplittern von Substanzen bekannten Schmelzpunktes) unter dem Heizmikroskop bestimmt wurden. Im Schmelzpunkts-Apparat lassen sich nur die Übergangspunkte von der festen Phase zur kr.-fl. Phase erhalten, da die Azoverbindungen sich beim Aufschmelzen bis zur am. Flüssigkeit stark zersetzen und, in größerer Menge erhitzt, sogar schwach verpuffen. Die Kondensprodukte von Tabelle II schmelzen ohne wesentliche Zersetzung.

Im Zusammenhange mit diesen kr.-fl. Untersuchungen haben wir das Additionsvermögen des Bis-benzolazo-äthylens geprüft. Da alle Versuche, die Äthylen-Doppelbindung mit Brom, Halogenwasserstoff, Hydroperoxyd, Permanganat oder Ozon zu kennzeichnen, ziemlich fehlschlügen — nur mit Brom kamen wir zu einem fragwürdigen krystallinen Körper (Schmp. etwa 176^0) —, so wendeten wir uns dem Natrium-Malonester und Natrium-Acetessigester zu und fanden, daß diese beiden mit dem Bis-benzolazo-äthylen reagieren. Die Acetessigester-Verbindung ist noch kaum untersucht. Natrium-Malonester in Benzol-Suspension verbindet sich sehr glatt mit dem Bis-benzolazo-äthylen zu einer fast farblosen Verbindung von ausgesprochen saurem Enol-Charakter: 1 Bis-benzolazo-äthylen + 1 Malonester — 1 Alkohol. Wir geben vorläufig der Verbindung die Formel eines Pyridazin-Derivates, z. B. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ (I), das



ein Diacetat liefert und bei der Verseifung der Estergruppe in eine um 1 H_2O ärmere, weiße, einbasische Säure, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (II), übergeht.

Beschreibung der Versuche.

Die Methoxy- und Äthoxy-phenylosazone des Glyoxals und des Methyl-glyoxals (dargestellt aus Dioxy-aceton nach dem Verfahren von H. O. L. Fischer und Taube⁷⁾) fallen bereits in der Kälte aus bei mehrstündigem Stehen einer essigsäuren oder alkohol. Lösung von *p*-Anisyl- bzw. Phenetyl-hydrazin⁸⁾ und einer wäßrigen Lösung des Aldehydes. Bei Anwendung von Glyoxal-sulfat (1 g) versetzt man die Lösung in 50 ccm Wasser mit 2 g Natriumacetat. Zur Darstellung der entsprechenden Osazone des Diacetyls ist es notwendig, einen Überschuß an Hydrazin anzuwenden und etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade zu erwärmen, da sonst sich die Monohydrazone bilden.

⁷⁾ B. 57, 1502 [1924].

⁸⁾ Fr. Holz, B. 25, 1663 [1892]; Altschul, B. 25, 1849 [1892].

Glyoxal-methoxyphenylosazon.

Aus Methylalkohol bräunlich gelbe Blättchen. Schmp. 219° unter schwacher Zersetzung. Wenig löslich in Äther, Methylalkohol, Aceton, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Pyridin. Mit konz. Schwefelsäure intensiv grüne Lösung.



M. B.⁹⁾: Nicht kr.-fl. Auch im Gemisch mit Glyoxal-äthoxyphenylosazon läßt sich keine kr.-fl. Phase erkennen.

Glyoxal-äthoxyphenylosazon.

Aus Weingeist feine, gelbe Nadeln. Schmp. 181° unter schwacher Zersetzung; nicht kr.-fl. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in Aceton. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Färbung.



Methylglyoxal-methoxyphenylosazon.

Aus Methylalkohol kleine gelbe Nadeln. Schmp. 171° unt. Zers.; nicht kr.-fl. In konz. Schwefelsäure löslich mit tiefgrüner Farbe, wenig löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aceton.



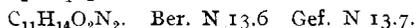
Methylglyoxal-äthoxyphenylosazon.

Aus Alkohol kristallisieren gelbe, rhombenförmige Blättchen. Schmp. 159° unt. Zers.; nicht kr.-fl. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt tiefgrüne Färbung.



Dimethylglyoxal-mono-methoxyphenylhydrazon.

Lanzettartige, farblose Blättchen aus Methylalkohol, schmilzt bei 118° ; nicht kr.-fl.; konz. H_2SO_4 gibt keine Farbreaktion.



Dimethylglyoxal-methoxyphenylosazon.

Aus Eisessig hellgelbe Nadeln. Schmp. 219° ; nicht kr.-fl. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Konz. Schwefelsäure gibt tiefgrüne Färbung.



Dimethylglyoxal-mono-äthoxyphenylhydrazon.

Stäbchen aus 50-proz. Alkohol; Schmp. 116° ; nicht kr.-fl.; mit konz. H_2SO_4 ohne Färbung.



Dimethylglyoxal-äthoxyphenylosazon.

Aus Eisessig hellgelbe Nadeln. Schmp. $210-211^{\circ}$ unter geringer Zersetzung; nicht kr.-fl. Leicht löslich in Pyridin, wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefgrüner Farbe.



⁹⁾ Mikroskopische Beobachtungen.

Zur Überführung in die Azoverbindungen wurden die Osazone nach von Pechmann¹⁰⁾ mit schwach essigsaurer Kaliumbichromat-Lösung 15–30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt.

Bis-*p*-anisylazo-äthylen.

Aus Aceton krystallisieren nach dem Abdunsten des Lösungsmittels granatrote, prismatische Blättchen. Schmp. I etwa 220° unter starker Zersetzung, Schmp. II 158° unt. Zers. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Xylol, leichter in Aceton. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung.

$C_{16}H_{16}O_2N_4$. Ber. C 64.9, H 5.4, N 18.9. Gef. C 64.9, H 5.7, N 19.2.

M. B.: Breite, doppelbrechende Blättchen, die unter geringer Gasentwicklung zu einer kr.-fl. Schlieren-Phase aufschmelzen; en. kr.-fl. Die amorphe Schmelze ist unter weiterer Zersetzung und Gasentwicklung erreichbar und gibt beim Abkühlen wieder die kr.-fl. Phase, die bei weiterem Abkühlen in breiten Tafeln krystallin-fest erstarrt. Bei wiederholtem, meist schon beim zweiten Aufschmelzen zur amorphen Phase, verschwindet durch Mischung mit bereits zersetzter Substanz die kr.-fl. Phase, und beim Abkühlen erstarrt dann der Körper in kleinen Nadeln. Die bei der Zersetzung etwa entstandenen Triazolderivate sind demnach nicht kr.-fl.

Bis-*p*-phenetylazo-äthylen.

Aus Xylol granatrote Stäbchen. Schmp. I etwa 220° unt. Zers., Schmp. II 167° unt. Zers. Wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol, leichter in Aceton. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Farbe.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 17.3. Gef. N 17.7.

M. B.: Die doppelbrechenden Nadeln zeigen schiefe Auslöschung. Beim Erwärmen schmilzt die Substanz zu einer kr.-fl. Schlieren-Phase auf und erstarrt, sofort abgekühlt, in breiten Massen. Sie gibt bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung die amorphe Schmelze, die beim Abkühlen über die kr.-fl. Phase feinkrystallinisch in verästelten Nadeln erstarrt. Der Körper zeigt, wohl durch Mischung mit bereits zersetzter Substanz, beim erneuten Aufschmelzen keine kr.-fl. Eigenschaften. En. kr.-fl.

Bis-*p*-anisylazo-methyläthylen.

Aus Methylalkohol krystallisieren gelbrote Nadeln. Schmp. I gegen 200°, Schmp. II 123–124° unt. Zers. Wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Aceton. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung.

$C_{17}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 18.1. Gef. N 18.3.

M. B.: Die doppelbrechenden Nadeln geben beim Aufschmelzen eine enantiotrope kr.-fl. Schlieren-Phase, die sich beim Übergang zur amorphen Schmelze zersetzt. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze krystallin-fest. En. kr.-fl.

Bis-*p*-phenetylazo-methyläthylen.

Aus Aceton scheiden sich beim Abdunsten des Lösungsmittels rotviolette, sternförmig angeordnete Nadelchen aus. Schmp. I etwa 210°, Schmp. II 115° unt. Zers. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung.

$C_{19}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 67.5, H 6.5, N 16.6. Gef. C 67.1, H 6.5, N 16.8.

M. B.: Bei vorsichtigem Aufschmelzen geben die doppelbrechenden Nadeln eine enantiotrope kr.-fl. Schlieren-Phase, die beim Abkühlen in groben Krystallen erstarrt. Die amorphe Schmelze wird unter Zersetzung und Gasentwicklung erreicht. Aus ihr

¹⁰⁾ B. 21, 2756 [1888].

entstehen beim Abkühlen nur einzelne kr.-fl. Tropfen. Nach häufigem Erhitzen tritt keine kr.-fl. Phase mehr auf. Der Körper erstarrt jetzt feinkristallin mit starker Unterkühlung häufig in schief verästelten Krystallen.

Bis-*p*-anisylazo-dimethyläthylen.

Aus Aceton lange, rotviolette Nadeln. Schmp. I etwa 188°, Schmp. II 171° unt. Zers. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung. Schwer löslich in Methylalkohol, Äther und Eisessig, leicht in Benzol und Pyridin.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 66.7, H 6.2, N 17.3. Gef. C 66.3, H 6.2, N 17.4.

M. B.: Die doppelbrechenden Nadeln geben eine enantiotrope kr.-fl. Phase. Die amorphe Schmelze ist nur unter starker Zersetzung erreichbar, infolge dieser Zersetzung tritt beim Abkühlen die kr.-fl. Phase nicht mehr auf.

Bis-*p*-phenetylazo-dimethyläthylen.

Braunviolette Nadeln aus Aceton. Schmp. I etwa 187°, Schmp. II 170° unt. Zers. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Aceton.

M. B.: Doppelbrechende Nadeln; schmelzen zur enantiotrop kr.-fl. Phase und unter starker Zersetzung zur amorphen Flüssigkeit. Beim Abkühlen erscheint die kr.-fl. Phase nicht mehr.

Die Kondensationen des Glyoxals und Methyl-glyoxals mit Anisidin und Phenetidin erfolgen in wäßrig-alkoholischer bzw. auch rein alkohol. Lösung bereits in der Kälte. Zur Darstellung der Diacetyl-Kondensationsprodukte ist ein 2-stdg. Erwärmen entsprechender Mengen von Diacetyl mit dem Arylamin in alkohol. Lösung notwendig.

Glyoxal-bis-anisidin.

Die Anisidin-Verbindung des Glyoxals läßt sich aus freiem Glyoxal, wie auch aus Glyoxal-sulfat und Glyoxal-bisulfid leicht erhalten.

Zur Darstellung aus Glyoxal-sulfat wurden 2 g desselben in 50 ccm Wasser gelöst und zur Abstumpfung der sauren Reaktion mit etwa 5 g Natriumacetat versetzt. Wurde hierzu eine Lösung von 3 g frisch destilliertem Anisidin in 50 ccm Methylalkohol gegeben, so trübte sich die gelbe Mischung zuerst und gab nach kurzer Zeit in fast quantitativer Ausbeute einen gelben Niederschlag der Bis-anisidin-Verbindung.

Aus Methylalkohol kanariengelbe, breite Nadeln. Schmp. I 142°, Schmp. II 158°. Wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig, Aceton und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.6.

M. B.: Breite, doppelbrechende Nadeln von anscheinend gerader Auslöschung. Beim Anheizen schmilzt die Substanz amorph auf und erstarrt beim Abkühlen über eine monotrop kr.-fl. Schlieren-Phase in feinen Fasern. Der Übergangspunkt kr.-fl. — am.-fl. läßt sich im Schmelzröhrchen beobachten.

Glyoxal-bis-phenetidin.

Aus Weingeist erscheint der Körper in gelbgrünlichen Nadeln. Schmp. I. 165°, Schmp. II 150°. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Aceton und Benzol.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 73.0, H 6.7, N 9.4. Gef. C 73.1, H 7.1, N 9.3.

M. B.: Stumpfe, doppelbrechende Nadeln. Enantiotrop kr.-fl. Schlieren.

Methylglyoxal-bis-anisidin.

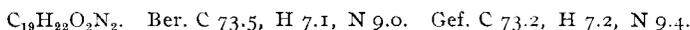
Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden gelbe lanzettliche Blättchen erhalten. Schmp. 107° . Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt violettstichige Blaufärbung.



M. B.: Doppelbrechende Blättchen. Schmelzen amorph auf. Die amorphe Schmelze gibt beim Abkühlen eine monotrop kr.-fl. Phase, die zunächst feingrießig ist, dann gröber schlierig wird. Die feste Phase erscheint meist feinkrystallin. Schmilzt man erneut auf, so erhält man beim Abkühlen zuweilen eine strahlige feste Phase, aus deren amorpher Schmelze eine zweite feste Phase in großen Krystallen wächst; mo. kr.-fl.

Methylglyoxal-bis-phenetidin.

Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln. Schmp. I 113.5° , Schmp. II 110° . Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe; en. kr.-fl.

Dimethylglyoxal-bis-anisidin¹¹⁾.

Aus Methylalkohol gelbe Blättchen. Schmp. 186° . Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Pyridin. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe; nicht kr.-fl.



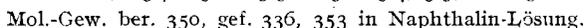
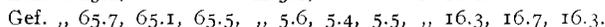
Dimethylglyoxal-bis-phenetidin.

Aus viel Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmp. 181° . Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt tiefroter Färbung; schwach mo. kr.-fl.



Natrium-Malonester und Bis-benzolazo-äthylen.

Beim Eintragen von 20 g Bis-benzolazo-äthylen in eine Suspension von Natrium-Malonsäure-äthylester aus 35 g Malonsäure-äthylester, 3.9 g Natrium und 190 ccm Benzol löst sich der Azokörper leicht auf; die rote Mischung erwärmt sich allmählich, muß nach $\frac{3}{4}$ Stdn. mit Wasser von Zimmer-Temperatur gekühlt werden und hat nach 24-stdg. Stehen eine gelbe Farbe angenommen. Man schüttelt nun den Kolbeninhalt mit etwa 1—2 l Wasser, trennt die Benzol-Schicht (nach Zusatz von Äther) von der wäßrigen, gelbbraunen Lösung und fällt aus letzterer nach Entfernung des Benzol-Äthers das Kondensprodukt mit Essigsäure aus. Der flockige, bräunliche Niederschlag ballt sich beim Erwärmen auf $90-95^{\circ}$ zusammen, kann dann leicht abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist mit Tierkohle umkrystallisiert werden; nahezu farblose, lange Nadeln; erhalten 20—26 g; Schmp. 154° unter Braunfärbung der Schmelze.



Die Äthylester-Verbindung gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelborange Lösung, in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkel rotbraune Färbung;

¹¹⁾ vergl. die Anilin-Verbindung bei v. Pechmann, B. **21**, 1415 [1888].

sie ist in Aceton, Eisessig, Benzol, auch in kochendem Alkohol und Petroläther löslich; von Natronlauge und Soda-Lösung wird sie in feinverteiltem Zustande leicht aufgenommen (schwach gelbe Lösung).

In den Benzol-Äther-Mutterlauge der ursprünglichen Reaktionsmischung befindet sich außer harzigen Substanzen und dem Überschuß des Malonesters ein bei 166—168° unt. Zers. schmelzendes, aus Benzol in gelben Blättchen krystallisierendes Nebenprodukt.

Mit Natrium-Malonsäure-methylester entsteht aus Bis-benzolazo-äthylen der entsprechende Methylester nach demselben Verfahren in etwas geringerer Ausbeute; weißliche oder schwach gelbliche, verfilzte Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 164—165° unt. Zers.; die geschmolzene Masse erstarrt nach dem Aufschäumen wieder und schmilzt gegen 275°. Die Eisenchlorid-Färbung sieht dunkel bordeauxrot aus.

$C_{18}H_{16}O_3N_4$. Ber. C 64.3, H 4.8, N 16.7. Gef. C 64.0, 64.1, H 4.5, 4.5, N 16.9, 17.0.

Durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid (30 ccm) auf den bei 154° schmelzenden Äthylester (3.5 g) mit 0.5 g wasser-freiem Natriumacetat bildet sich bei 6-stdg. Erhitzen im Wasserbade ein bei 223—225° unt. Zers. schmelzendes Acetat; weiße, prismatische Nadeln aus Aceton; unlöslich in Kalilauge; die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht anfangs hellgelb, dann grünlich aus.

$C_{19}H_{16}O_3N_4(COCH_3)_2$. Ber. C 63.6, H 5.1, N 12.9.
Gef. „ 63.5, 63.3, „ 5.0, 5.1, „ 13.2, 12.9.

Durch Verseifung des Äthyl- oder Methylesters mit alkohol. Kalilauge in der Kälte, oder während 3—4 Stdn. im Wasserbade, auch durch 5-stdg. Kochen der Ester mit Essigsäure-anhydrid über freiem Feuer bildet sich eine Säure, welche nicht die den Estern entsprechende Carbonsäure sein kann, denn wir konnten sie nicht in die Ester zurückverwandeln, auch nicht durch Abspaltung von CO_2 entcarboxylieren. Die Säure wird aus der alkalischen, gelben Lösung durch verd. HCl gefällt, mit Wasser gewaschen und aus Weingeist umkrystallisiert; weiße Nadeln; Schmp. gegen 283° unter Bräunung und Aufschäumen; löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, auch in Aceton. Konz. H_2SO_4 gibt schwach gelbe Färbung, Eisenchlorid in alkohol. Lösung eine grünlich schwarze, im durchfallenden Licht dunkelviolette Färbung; leicht löslich in kalter verd. Soda-Lösung; aus konz. alkalischer Lösung krystallisiert ein Na-Salz in fast weißen Nadeln aus.

$C_{17}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 67.1, H 3.9, N 18.4. Gef. C 66.9, 66.7, H 4.0, 3.7, N 19.1, 18.8.
Äquiv.-Gew. ber. 305, gef. 300, 306.

Natrium-Acetessigester reagierte mit dem Bis-benzolazo-äthylen bei mehrstündigem Erwärmen der Benzol-Mischung und ergab ein in goldgelben Blättchen aus Benzol krystallisierendes Kondensprodukt von enol-artigem Charakter (Eisenchlorid färbt dunkelbraunrot); Schmp. etwa 209° unter Zersetzung.