

Mittheilungen.

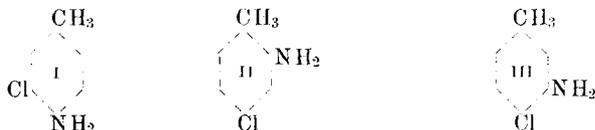
578. E. Wroblewsky: Zur Frage über die Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol.

(Eingegangen am 20. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das 13. Heft der diesjährigen »Berichte« enthält zwei Notizen über die Zersetzung von Diazoverbindungen durch Alkohol und zwar eine von Haller (S. 1887) und die andere von A. W. Hofmann (S. 1917).

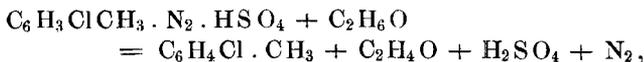
Aus den in diesen Notizen mitgetheilten Daten ist zu ersehen, dass die Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe bei der Zersetzung durch Alkohol sich in die entsprechenden Aether der Phenole verwandeln. A. W. Hofmann weist darauf hin, dass dieser allgemeinen Reaktion bis jetzt noch keine Aufmerksamkeit geschenkt worden sei und dass er bei Griess keine dieselbe betreffenden Angaben gefunden habe. Aus den von Hofmann in seiner Notiz angeführten Literaturangaben über die Fälle, in welchen eine solche Entstehung von Phenoläthern beobachtet worden ist, muss nun geschlossen werden, dass er, allem Anscheine nach, meine Untersuchungen, die ich vor 15 Jahren über diese Frage veröffentlichte, nicht beachtet habe. Damals gelang es mir wohl zuerst, diese Reaktion zu beobachten und zu erforschen. Meine Arbeit darüber befindet sich in der Zeitschrift f. Chem. (N. F.) 6, 164 unter der Ueberschrift »Isomere Monochlormethylphenetole«. Ich möchte hierauf aufmerksam gemacht haben wohl weniger um Prioritätsansprüche zu erheben, als vielmehr in der Absicht Daten mitzuthemen, die einiges Licht auf den Mechanismus dieser Reaktion werfen könnten und durch welche die Bedingungen genauer gekennzeichnet werden, unter welchen die Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol in anderer Weise, als wie gewöhnlich, verläuft.

Damals war es mir gelungen, drei isomere Chlortoluidine von folgender Struktur darzustellen:



Das der Formel I entsprechende Chlortoluidin war durch Chloriren des Acetylderivats des Paratoluidins dargestellt worden, während die beiden anderen Isomeren aus dem Parachlortoluol durch Nitriren und

Reduciren erhalten worden waren. Alle drei Derivate waren darauf in die Diazosalze übergeführt und diese dann getrocknet und durch Alkohol zersetzt worden. Das erste Diazoderivat zersetzte sich beim Erwärmen mit Alkohol entsprechend der folgenden Gleichung:



wobei Metachlortoluol erhalten wurde. Die Zersetzung der zweiten und dritten Diazoverbindung verlief jedoch bei den mehrfach wiederholten Versuchen immer nach einer anderen Gleichung und zwar so, dass die isomeren Monochlormethylphenetole erhalten wurden:



Wenn man sich erinnert, dass einige Diazoverbindungen substituierter Kohlenwasserstoffe bei derselben Reaktion substituierte Kohlenwasserstoffe geben, wie es z. B. aus einigen meiner Arbeiten, als auch aus denen von Beilstein und Kuhlberg zu ersehen ist, so kommt man zur Schlussfolgerung: »dass bei der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Alkohol der normale Reaktionsgang unter dem Einflusse des den Wasserstoff ersetzenden Halogens eine Veränderung erleidet, aber nur in den Fällen, wenn die Amidogruppe hinsichtlich irgend einer zweiten substituierenden Gruppe die Parastellung einnimmt«.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird sich das aus dem Paradichlorbenzol durch Nitriren und Reduciren entstehende Dichloranilin in anderer Weise zersetzen, als die entsprechenden Isomeren, die aus dem Ortho- und Metadichlorbenzol erhalten werden. Auch für die isomeren Monochloraniline wird wohl dasselbe gelten. Es ist noch zu bemerken, dass in meinen Versuchen, die beim Einwirken von Alkohol Phenoläther gebenden Diazoverbindungen sich ziemlich schwer zersetzten, während die Zersetzung der anderen merkwürdig leicht vor sich ging, indem dazu selbst eine ganz unbedeutende Menge Alkohol genügte.

So entstehen z. B. bei der Zersetzung mancher Diazoverbindungen durch Wasser ausser Phenolen auch Kohlenwasserstoffe, was natürlich als Folge der nicht vollständigen Entfernung des Alkohols bei der Fällung des Diazosalzes mittelst Aether angesehen werden muss. —

St. Petersburg. November 1884.