

wurde zeitlich verfolgt. Es wurde ferner nachgewiesen, dass in absolut-alkoholischer Lösung gar keine Verseifung stattfindet, sondern das Estersalz (bei 17°) völlig unverändert bleibt.

Zum Schlusse sei es uns gestattet, Hrn. Prof. G. Bredig, welcher uns bei den vorstehenden Untersuchungen mit seiner reichen Erfahrung freundlichst unterstützte, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Juni 1904.

374. Heinrich Wieland und Siegfried Bloch:
Ueber Dibenzoyl-diazomethan.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der
Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1904.)

Wir haben im 7. Heft dieser »Berichte« (S. 1524) über die Producte der Einwirkung nitroser Gase auf 1.3-Diketone vom Charakter des Dibenzoylmethans berichtet und dabei das Auftreten einerseits



von Bisnitrosoverbindungen (N_2O_2), andererseits von *o*-Triketonen,



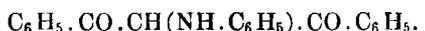
R.CO.CO.CO.R_1 , festgestellt.

Es wurde in dieser Abhandlung (S. 1530) eines dritten, gelben, explosiven Reactionsproductes vom Dibenzoylmethan selbst kurz Erwähnung gethan, dem wir auf Grund der vorläufigen Analysenwerthe die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}$ beilegten. Mittlerweile war es möglich, die Darstellungsmethode für diese Verbindung zu verbessern, sie durch Krystallisation in reine Form zu bringen und auf Grund charakteristischer Reactionen ihre Constitution zu bestimmen. Für's erste ergab sich bei der Wiederholung der Analysen mit gereinigtem Material die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$; es sind also bei der Einwirkung der höheren Stickstoffoxyde zwei Wasserstoffatome des Dibenzoylmethans ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$), durch zwei Stickstoffatome ersetzt worden, und die nähere Untersuchung zeigte, dass hierbei eine Diazotirung der Methylengruppe stattgefunden hat. Das Dibenzoylmethan ist also durch nitrose Gase theilweise (zu 15—20 pCt.) in Dibenzoyl-

diazomethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, übergeführt worden.



Das so erhaltene Diazodiketon ist intensiv gelb gefärbt; es zersetzt sich bei raschem Erhitzen mit schwacher Detonation. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es in der Kälte Stickstoff, ebenso bei schwachem Erwärmen mit Salzsäure, Benzaldehyd, Eisessig und verschiedenen anderen Reagentien; bei der Spaltung mit Anilin wurde der Diazostickstoff quantitativ bestimmt und der Theorie entsprechend gefunden; bei dieser Reaction entsteht unter Addition von Anilin an die freiwerdenden Valenzen Anilino-dibenzoylmethan,



Gegen wässriges Alkali und Ammoniak ist die Verbindung, gleichwie auch die Curtius'schen Diazokörper, beständig; alkoholisches Kali spaltet glatt Benzoësäure ab und erzeugt das blutrothe Kaliumsalz einer neuen Säure, die noch nicht näher untersucht ist. Auch diese Reaction hat äusserlich grosse Aehnlichkeit mit der von Curtius entdeckten Ueberführung der Diazo- in Triazo-Körper, einer Umsetzung, die auch unter starkem Wachsen der Farbe vor sich geht¹⁾.

Sucht man für die geschilderte Diazotirung des Dibenzoylmethans nach Analogien, so trifft man eine solche in der aromatischen Reihe im Falle des Nitrosophenols, das C. Jäger²⁾, im Zusammenhang mit den Arbeiten A. v. Baeyer's, mit salpetriger Säure in Diazophenolnitrat verwandelt hat. Da auch für das Dibenzoylmethan die Entstehung der Nitroso- bzw. Isonitroso-Verbindung in der ersten Phase angenommen werden kann, fallen die beiden Reactionen ihrem äusseren Verlauf nach scheinbar zusammen. Zur Erklärung des Vorgangs wird in der citirten Abhandlung angenommen, dass Nitrosophenol und salpetrige Säure 2 Atome Sauerstoff abgeben, die 2 Mol. salpetriger Säure zu 2 Mol. Salpetersäure oxydiren. Diese Annahme, die den Process als das Resultat einer Reducionswirkung der höheren Stickstoffoxyde betrachtet, findet eine weitere Bestätigung in einer Beobachtung Bamberger's³⁾, wonach Nitrosobenzol durch Stickoxyd in Diazobenzolnitrat übergeführt wird.

Wenn wir Zweifel darüber hegen, ob diese Auffassung auch für den von uns beschriebenen Fall einer aliphatischen Diazotirung gültig ist, so entspringen diese dem Scheitern unserer Versuche, das Isonitrosodibenzoylmethan selbst zu diazotiren. Wir halten nämlich noch zwei Möglichkeiten für den Mechanismus der Reaction für discutabel, bei denen Hydroxylamin, das aus primär entstandenem Oxim durch Hydrolyse entstanden zu denken ist, die Bildung der Diazogruppe veranlassen könnte. Es könnte einmal mit zuerst sich bil-

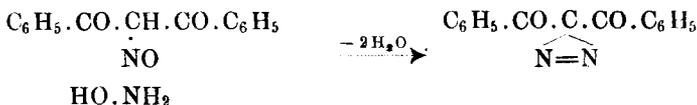
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 531 [1888].

²⁾ Diese Berichte 8, 894 [1875]. ³⁾ Diese Berichte 30, 508 [1897].

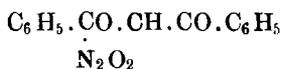
dendem¹⁾ secundärem Nitrosokörper $\cdot\text{CH}$. nach Analogie des Nitroso-

NO

benzols²⁾ unter Wasseraustritt zusammengehen:



Dieser Erklärungsversuch schien beweisbar, wenn es gelang, die kürzlich beschriebene Bisnitrosoverbindung:

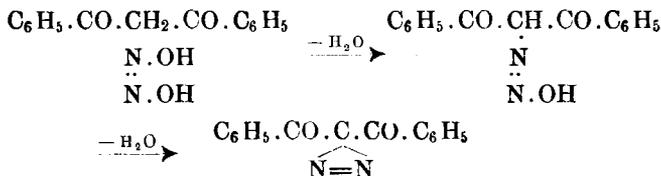


N_2O_2



im Moment der Spaltung, in welchem das Auftreten einer Nitrosoverbindung zu erwarten steht, mit Hydroxylamin in Reaction zu bringen. Bis jetzt gab der Versuch nicht das erwartete Resultat; es entstand schon in der Kälte nach kurzer Zeit das (monomolekulare) Oxim.

Zum zweiten war an eine Condensation von untersalpetriger Säure die sich aus Hydroxylamin und N_2O_3 leicht bildet, mit intactem Dibenzoylmethan zu denken:



umsomehr, als diese Reactionsweise ein vollkommenes Analogon zu der Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen auf »bewegliche« Methylengruppen bildet.



Das experimentelle Studium der skizzirten Verhältnisse, namentlich die Untersuchung des Verhaltens von untersalpetriger Säure gegen Verbindungen mit reactionsfähiger Methylengruppe ist im Gange.

Darstellung von Dibenzoyldiazomethan.

Man löst Dibenzoylmethan in Portionen zu je 3 g in so viel absolutem Aether, dass auch bei stärkstem Abkühlen nichts auskrystallisirt, und leitet unter starker Kühlung einen mässigen Strom nitrosor

¹⁾ vgl. diese Berichte 37, 1528 [1904].

²⁾ E. Bamberger; diese Berichte 28, 1218 [1895].

Gase bis zur intensiven Grünfärbung ein. Nach 3—4 Stunden ist gewöhnlich zugleich mit dem Bisnitrosodibenzoylmethan ein Theil des neuen Körpers ausgefallen, der, specifisch schwerer, beim Abfiltriren der Lösung leicht von der suspendirten Bisnitrosoverbindung getrennt werden kann. Die unter Kühlung filtrirte Lösung wird im Vacuum von den überschüssigen nitrosen Gasen befreit und hierauf im Vacuum eingedampft, bis der Körper sich in Täfelchen ansetzt; doch dampft man nicht soweit ein, dass das ebenfalls noch in der Lösung befindliche Diphenyltriketon zum Vorschein kommt. Sollte dies trotzdem der Fall sein, so versetze man gerade wieder bis zur Lösung mit Aether. Beim Stehenlassen in der Kälte über Nacht krystallisirt wieder ein Theil des neuen Körpers aus, und man kann nun nach dem Abfiltriren durch nochmaliges Einengen der ätherischen Lösung abermals eine Portion erhalten. Den letzten Rest gewinnt man durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Eiswasser, wobei er sich in der Zwischenschicht als fester, gelblicher Körper abscheidet. Sehr häufig macht sich hierbei eine Zersetzung bemerkbar; es ist daher zweckmässig, die letztere Manipulation erst dann vorzunehmen, wenn man auf die andere Weise keine nennenswerthe Krystallisation mehr erhält. Die vereinigten Producte krystallisirt man aus 96-procentigem Alkohol um, worin sich der Körper in der Kälte nur schwierig löst. Man erhält ihn alsdann in gelben rhombischen Täfelchen vom Schmp. 114° (unter äusserst heftiger Zersetzung). Ausbeute ca. 15 pCt. des angewandten Dibenzoylmethans.

0.1839 g Subst.: 0.4826 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1735 g Subst.: 0.4571 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1664 g Subst.: 0.4359 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1273 g Subst.: 12.5 ccm N (13.5°, 724 mm).

C₁₅H₁₀N₂O₂. Ber. C 72.00, H 4.00, N 11.20.
Gef. » 71.57, 71.85, 71.45, » 4.21, 4.56, 4.37, » 11.02.

Die Verbrennung des Körpers musste mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausgeführt, ergab folgende Resultate:

I. Angew. Subst.: 0.1502 g. Benzol: 20.44 g. Das Thermometer fiel um 0.130°
Mol. 250. Gef. 288.

II. Angew. Subst.: 0.1862 g. Benzol: 17.87 g. Das Thermometer fiel um 0.23°.
Gef. Mol. 231.04.

Spielend löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heissem Benzol und Alkohol, mässig in Aether und Gasolin, unlöslich in Wasser. Der Körper zeigt, wie bereits angegeben, die Reactionen der aliphatischen Diazokörper. Die Aetherlösung ist gegen Jod in der Kälte beständig.

Anilino-dibenzoylmethan, $(C_6H_5.CO)_2CH.NH.C_6H_5$.

Erhitzt man den Diazokörper mit Anilin auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung intensiv gelb, und fortwährende Gasentwicklung ist wahrzunehmen. Wenn diese beendet ist, fügt man etwas Alkohol hinzu und lässt erkalten, wobei der Körper in feinen Nadelchen auskrystallisirt; dabei macht sich stets der Geruch nach Isonitril bemerkbar. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Verbindung schneeweisse, haarfeine Nadelchen vom Schmp. $168-169^{\circ}$ dar. Das Gas, welches sich bei der Reaction entwickelt, wurde über Natronlauge aufgefangen und erwies sich als Stickstoff. Eine zweite Bestimmung ergab, dass die Zersetzung quantitativ vor sich geht.

0.4531 g Sbst.: 46.7 ccm N (19° , 719 mm).

Ber. N 11.20. Gef. N 11.20.

Die Ausbeute an dem neuen Körper beträgt fast 100 pCt. der Theorie.

0.1503 g Sbst.: 0.4403 g CO_2 , 0.0802 g H_2O . — 0.1525 g Sbst.: 6.90 ccm N (17.5° , 718.5 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N$. Ber. C 80.00, H 5.40, N 4.44.

Gef. » 79.89, » 5.93, » 4.95.

Ziemlich löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Aether, kaum in Gasolin. Das Anilinodibenzoylmethan besitzt nur schwach basische Eigenschaften; es löst sich nicht in wässrigen Säuren, dagegen ohne Veränderung mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Aus der ätherischen Lösung lässt sich mit ätherischer Salzsäure ein krystallinisches Chlorhydrat ausfällen, dass von Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird. Gegen Alkali ist der Körper sehr beständig.

Berichtigungen.

Jahrg. 37, Heft 9, S. 2274, 180 mm v. o. lies: »im Oelbade eine halbe Stunde auf $150^{\circ}-155^{\circ}$ erhitzt« statt »im Oelbade auf $150-155^{\circ}$ erhitzt«.

Jahrg. 37, Heft 9, S. 2274, 151 mm v. o. lies: »davon 25 g reines Phenylbutadiën; das Uebrige bestand hauptsächlich aus Bisphenylbutadiën, ausserdem« statt »davon 25 g reines Phenylbutadiën; ausserdem«