

Wir fanden an unserem Präparat den Schmelzpunkt bei 101.5—102° konstant, während Wedekind für das aus Oxytriphenyltetrazoliumhydroxyd¹⁾ wie auch aus Guanazylobenzol²⁾ erhaltene Diphenyltetrazol den Schmp. 106—107° angegeben hatte. Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Wedekind verdanken wir eine Probe seiner Substanz, welche uns eine sichere Identifizierung der beiden Präparate ermöglichte. Bei einer Nachprüfung fand auch Hr. Wedekind den niedrigeren Schmelzpunkt.

Brom-diphenyl-tetrazol. Äquivalente Mengen Diazobenzolimid und Benzal-*p*-bromphenylhydrazon wurden nach der oben beschriebenen Methode kondensiert. Bromdiphenyltetrazol bildet schwach gelbliche, prismatische Krystalle, die in Alkohol schwerer löslich sind als Diphenyltetrazol und bei 122° schmelzen. In der Mutterlauge konnte nur Anilin, kein Bromanilin nachgewiesen werden.

0.2415 g Sbst.: 0.4621 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1929 g Sbst.: 33.6 ccm N (19°, 698 mm). — 0.3732 g Sbst.: 0.2340 g AgBr.

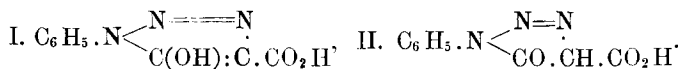
C₁₃H₉N₄Br. Ber. C 51.82, H 2.99, N 18.60, Br 26.59.

Gef. » 52.18, » 3.19, » 18.43, » 26.68.

326. Otto Dimroth: Verhätten von Diazoverbindungen gegen Keto-Enol-Desmotrope.

(Eingeg. am 2. Mai 1907; mitget. in der Sitzung v. Hrn. J. Meisenheimer.)

Aus Benzoldiazoniumchlorid und 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol wurden vor einiger Zeit gleichzeitig zwei Isomere erhalten³⁾, von denen das eine ziegelrot gefärbte jedenfalls als Azoverbindung angesprochen werden muß, während die Natur des zweiten, farblosen Isomeren noch nicht erkannt ist. Man durfte event. hoffen, in dieser Frage Aufklärung zu erlangen, wenn man Benzoldiazoniumchlorid auf die beiden Desmotropen, Phenyloxytriazol einerseits, Phenyltriazolon andererseits reagieren ließ, oder statt dessen, da das Phenyltriazolon selbst nicht existenzfähig ist, auf die entsprechenden Carbonsäuren, 1-Phenyl-5-oxytriazolcarbonsäure (Formel I) und 1-Phenyl-5-triazoloncarbonsäure (Formel II), die gut charakterisiert und genügend stabil sind.



Es ergab sich, daß die Enolsäure glatt unter Abspaltung von Kohlendioxyd ausschließlich die rote Azoverbindung gibt, während die

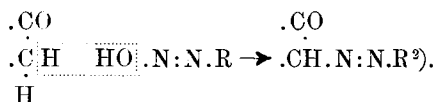
¹⁾ Diese Berichte **29**, 1846 [1896]. ²⁾ Diese Berichte **30**, 449 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904].

Ketosäure überhaupt nicht reagiert. Analog verhalten sich die beiden Desmotropen gegen salpetrige Säure. Nur die Enolsäure vereinigt sich mit ihr unter Loslösung der Carboxylgruppe zu dem kürzlich beschriebenen Phenylisonitrosotriazol¹⁾, die Ketosäure bleibt unverändert.

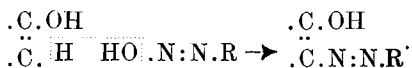
Dies Resultat gab keinen Anhaltspunkt zur Konstitutionsbestimmung des farblosen Isomeren, war aber doch von anderen Gesichtspunkten aus von Interesse und regte zu Versuchen an, verschiedene keto-enol-desmotrope Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Diazokörper zu untersuchen, denn die Frage nach dem Chemismus der Kupplungsreaktion mit tautomeren Substanzen, z. B. mit Acetessigester, kann einstweilen noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Folgende Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes sind zu diskutieren:

A. Die Diazoverbindung kuppelt mit der Ketoform, indem ein Wasserstoffatom der Methylen-(oder Methin-)gruppe durch den Azokomplex ersetzt wird:

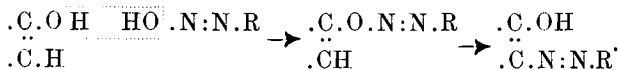


B. Die Diazoverbindung reagiert mit der Enolform; dies kann in dreierlei Weise geschehen:

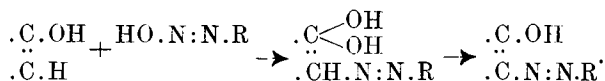
1. Ein Wasserstoffatom der CH-Gruppe wird direkt substituiert:



2. Es reagiert in erster Linie das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, darauf tritt Umlagerung ein:



3. Die Diazoverbindung addiert sich an die Doppelbindung, in zweiter Phase erfolgt Abspaltung von Wasser:



¹⁾ Diese Berichte **39**, 3912 [1906].

²⁾ Ob das Endprodukt Azoverbindung oder Hydrazone ist, bleibe hier unerörtert; ich halte es für unmöglich, aus dem Mechanismus der Kupplung Schlüsse auf die Struktur des Endproduktes zu ziehen, da in jeder Phase desmotrope Umlagerung erfolgen kann. Vergleiche dagegen Eibner, diese Berichte **36**, 2687 [1903].

Es handelt sich darum, eine möglichst exakte Grundlage zu gewinnen, um zwischen diesen Schematas eine Entscheidung zu treffen. Was dann für die Enole mit offener Kette gilt, läßt sich natürlich auch auf die Phenole übertragen. Zwei Ansichten haben hier zurzeit Anhänger; die einen fassen mit Nef die Kupplung als Aufeinanderfolge von Addition¹⁾ und Wasserabspaltung auf, andere suchen die besondere Reaktionsfähigkeit der Phenole (also wohl auch ihr Kupplungsvermögen) durch die intermediäre Bildung einer zwischen Doppelbindungen befindlichen und dadurch reaktiven Methylengruppe zu erklären, wobei also die zeitweilige Umlagerung in eine Ketoform die wesentliche Rolle spielen würde.

Um für die Lösung des Problems sicheren Boden zu fassen, durfte man zur Untersuchung nur solche Desmotrope heranziehen, bei welchen nicht nur sowohl Enol- wie Ketoform isoliert werden kann, sondern bei denen auch nachgewiesen ist, daß sie sich in Lösung nur langsam in einander umwandeln; d. h. es mußte die Bedingung erfüllt sein, daß unter den gegebenen Bedingungen die Umlagerungsgeschwindigkeit sehr erheblich kleiner ist als die Geschwindigkeit der Kupplungsreaktion. Außerdem waren die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß alle Reagenzien, welche Umlagerung bewirken oder beschleunigen, ausgeschlossen sind.

Bei der Prüfung der beiden genannten Triazolderivate konnte man ohne Bedenken in üblicher Weise in Sodalösung bei 0° mit der Diazoverbindung kombinieren, da in diesem Fall schon früher festgestellt war, daß unter diesen Bedingungen eine Umlagerung in der zum Versuch nötigen Zeit nicht eintritt; denn die Ketosäure wandelt sich sogar in ätzalkalischer Lösung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam in die Enolsäure um. Aber solche Fälle sind selten; es schien geraten, Alkalien und auch Natriumacetatzusatz bei der Kupplung zu vermeiden. Es wurden deshalb die Versuche so ausgeführt, daß die Desmotropen mit reinem *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat²⁾ in alkoholischer Lösung bei Temperaturen unter 0° zusammengebracht wurden. Es ist seit langem bekannt, daß unter den Umständen diese Diazoverbindung mit Phenolen sehr rasch kuppelt³⁾.

Als Desmotrope, welche in alkoholischer Lösung sich bei niedriger Temperatur nur langsam isomerisieren, werden gewählt die beiden Formen des Mesityloxyd-oxalesters⁴⁾ und des Acetyl-diben-

¹⁾ Event. in 1.4-Stellung.

²⁾ Diazoniumhydroxyde könnten als starke Basen Enolisierung veranlassen.

³⁾ Bamberger, diese Berichte **27**, 3419 [1894].

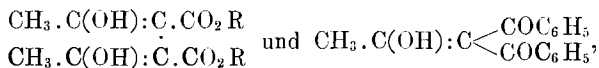
⁴⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **291**, 111 [1896].

zoylmethans¹⁾, ferner der α - und β -Diacetbernsteinsäureester²⁾ (Doppelenol- und Ketoform).

Das Ergebnis war in allen Fällen dasselbe: Nur die Enolform kuppelt, die Ketoform dagegen tritt mit der Diazoverbindung nicht in Reaktion. Das Resultat stimmt mit Versuchen von Hantzsch³⁾ überein, welcher fand, daß nur Isonitroverbindungen, nicht dagegen die neutralen Nitroverbindungen zur Kupplungsreaktion befähigt sind.

Es folgt daraus, daß für die genannten Verbindungen das Schema A für den Mechanismus der Kupplung auszuschließen ist, d. h., der Wasserstoff in der CH-Gruppe wird bei derselben durch die benachbarten Doppelbindungen nicht so beweglich, daß er mit dem Diazohydroxyl zu reagieren imstande ist.

In den Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters und des Acetyl-dibenzoylmethans,



ist an dem Kohlenstoffatom, an welches die Azogruppe herantritt, kein Wasserstoffatom mehr vorhanden; aus der Tatsache, daß diese Enole trotzdem schnell und glatt kuppeln, folgt, daß auch das Schema B 1 auszuschließen ist. Es bleibt also die Wahl zwischen B 2 und B 3. Durch das Schema B 3 wäre leichter zu verstehen, warum nur Enole (Phenole), aber nicht ihre Äther und Ester reaktionsfähig sind. Doch kann von einer genügend sicheren Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten erst dann gesprochen werden, wenn es gelingt, Zwischenprodukte der einen oder andern Art zu fassen.

Die dynamischen Untersuchungen von H. Goldschmidt⁴⁾ über die Bildung der Azofarbstoffe haben gezeigt, daß bei der Kupplung mit Phenolen auch in stark ätzalkalischer Lösung nur die durch Hydrolyse freien Phenole, nicht ihre Salze reagieren, ferner — und das kommt hier besonders in Betracht —, daß die Bildung der Azofarbstoffe aus Phenolen und Diazoverbindungen mit dem Geschwindigkeitsverlauf einer bimolekularen Reaktion vor sich geht. Da nun eben gezeigt wurde, daß dieser Prozeß als Aufeinanderfolge zweier Vorgänge aufgefaßt werden muß, nämlich erstens Addition der Diazoverbindung an die Kohlenstoffdoppelbindung (bezw. Reaktion mit der

¹⁾ Ebenda 73.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. **293**, 70 [1896] und **306**, 332 [1899].

³⁾ Diese Berichte **32**, 3146 [1899]; **33**, 2542 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 3534 [1902]. Dort sind die früheren Arbeiten zitiert.

Hydroxylgruppe) — bimolekularer Vorgang —, zweitens Abspaltung von Wasser (bezw. Umlagerung) — monomolekularer Vorgang —, so folgt, daß die zweite Phase sich mit so großer Geschwindigkeit abspielen muß, daß für die Geschwindigkeitsmessung der Gesamtreaktion nur die erste Reaktionsphase in Betracht kommt. Daß Zwischenprodukte unter den üblichen Bedingungen nicht gefaßt werden können, erklärt sich daraus ohne weiteres; dies sind eben Stoffe, die sich mit außerordentlich großer Schnelligkeit weiter verändern.

Bezüglich der Kuppelung mit Diacetbernsteinsäureester muß noch erwähnt werden, daß Bülow diese Reaktion bereits untersucht hat¹⁾ und zu dem Ergebnis kam, die Diazoverbindung kuppelt mit der Diketoform des Diacetbernsteinsäureesters. Sein Resultat ist leicht zu verstehen, da er zwar von dem Diketoester ausging, zu diesem aber die Diazoniumlösung und Natriumacetat zusetzte. Natriumacetat lagert aber in alkoholischer Lösung den Ketoester rasch in das Enol um, so daß also auch in diesem Fall die tatsächlich reagierende Substanz das Enol war. Die Tatsache, daß Diacetbernsteinsäureester sich nur mit einem, nicht mit zwei Molekülen Diazoverbindung vereinigt, trotzdem im Molekül zwei Stellen zum Kuppeln zur Verfügung stehen, erklärt Bülow durch die Annahme, daß der Benzolazodiacetbernsteinsäureester Enol (Formel I) sei, und daher nicht weiter reagieren könne. Nach dem neugewonnenen Standpunkt kommt man vielmehr zu dem Schluß, daß diese Substanz Ketoform (Formel II) ist, denn gerade, wenn sie Enol wäre, müßte sie nochmals kuppeln.



Auch *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat vereinigt sich nur im Verhältnis gleicher Moleküle mit der Dienolform des Diacetbernsteinsäureesters.

Experimenteller Teil.

p-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat und Mesityloxyd-oxal-säure-äthylester.

2 g Enolester, nach Claisen aus dem Natriumsalz frisch bereitet, wurden in 90-prozentigem Alkohol gelöst und dazu etwas mehr als die äquivalente Menge der Diazoverbindung, die aus ihrem Natriumsalz durch Essigsäure kurz vorher ausgefällt und rasch auf dem Ton-teller annähernd getrocknet war, in alkoholischer Lösung gegeben. Die Temperatur war unter 0°. Nach kurzer Zeit beginnt die Ab-scheidung des Azokörpers.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2880 [1899].

p-Nitrobenzolazo-mesityloxydoxalester bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, derbe, orangefarbene Prismen vom Schmp. 134°, die sich unter dem Einfluß des Tageslichtes allmählich dunkler färben.

0.2075 g Sbst.: 0.4205 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1406 g Sbst.: 15.0 ccm N (14°, 720 mm).

C₁₆H₁₇O₆N₃. Ber. C 55.80, H 4.93, N 12.13.

Gef. » 55.27, » 4.98, » 12.08.

Die Ketoform des Mesityloxydoxalesters reagiert auch nach mehrstündigem Stehen in alkoholischer Lösung nicht mit *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat; durch Zugabe von β -Naphthol konnte letzteres noch quantitativ als *p*-Nitrobenzolazo- β -naphthol nachgewiesen werden.

p-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat und Acetyl-dibenzoylmethan.

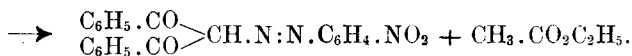
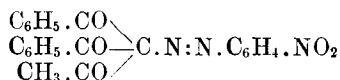
Die Enolform wurde in alkoholischer Lösung bei 0° mit der äquivalenten Menge der Diazoverbindung zusammengebracht. Nach einigem Stehen setzt man Wasser zu bis zur beginnenden Trübung, worauf sich die Azoverbindung in orangefarbenen Nadeln ausscheidet. Sie kann nicht aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden, da sie sich dabei verändert, läßt sich aber gut durch Lösen in absolutem Äther und Zugabe von Petroläther reinigen. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 110.5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0.2067 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 719 mm).

C₂₃H₁₇O₅N₃. Ber. C 66.47, H 4.12, N 10.15.

Gef. » 66.50, » 4.13, » 10.28.

p-Nitrobenzolazo-acetyl-dibenzoylmethan löst sich in Natriumäthylatlösung mit blutroter Farbe, indem schon bei gewöhnlicher Temperatur die Acetylgruppe abgespalten und *p*-Nitrobenzolazo-dibenzoyl-methan gebildet wird, das sich auf Säurezusatz ausscheidet:



Dieselbe Spaltung erfolgt auch mit alkoholischem Ammoniak. *p*-Nitrobenzolazodibenzoylmethan krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 173°.

0.2327 g Sbst.: 0.5756 g CO₂, 0.0849 g H₂O. — 0.2872 g Sbst.: 29.8 ccm N (18°, 722 mm).

C₂₁H₁₅O₄N₃. Ber. C 67.52, H 4.05, N 11.30.

Gef. » 67.46, » 4.08, » 11.56.

Versucht man, das *p*-Nitrobenzolazoacetyldibenzoylmethan auf kochendem Alkohol umzukristallisieren, so zeigt sich die auffallende Erscheinung, daß es in eine farblose Substanz von derselben Zusammensetzung verwandelt wird. Man erhält sie rein, wenn man sie aus viel siedendem Alkohol, eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert. Das neue Isomere unterscheidet sich von dem Ausgangsprodukt durch den viel höheren Schmelzpunkt — 201° unter Gelbfärbung — und dadurch, daß es in Alkohol weit schwerer, in Äther fast gar nicht löslich ist. Da das Hinaufrücken des Schmelzpunktes um ca. 90° auf Polymerisation hindeutete, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, die jedoch erwies, daß die Molekülgröße sich nicht verändert hatte. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak erhält man glatt dasselbe Spaltungsprodukt, wie bei der ursprünglichen Verbindung, nämlich *p*-Nitrobenzolazodibenzoylmethan; mit Natriumäthylatlösung gibt auch das höher schmelzende Isomere eine blutrote Färbung, die Spaltung verläuft aber hier komplizierter und ist noch nicht genügend erforscht. Ich hoffe, bald über die Konstitution dieser Verbindung weiter berichten zu können.

0.1602 g Sbst.: 0.3904 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1439 g Sbst.: 10.33 ccm N (14° , 720 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 66.47, H 4.12, N 10.15.

Gef. » 66.46, » 4.12, » 10.33.

0.3165 g Sbst. in 18.41 g Phenol: Δ 0.31° . — 0.5184 g Sbst. in 18.41 g Phenol: Δ 0.51° .

Molekulargewicht Ber. 415.2. Gef. 410, 409.

Die Ketoform des Acetyldibenzoylmethans reagiert in alkoholischer Lösung nicht mit *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat, auch nach langem Stehen läßt sich beim Verdünnen mit Wasser das Keton unverändert wieder ausfällen.

Auch die Ketoform des Tribenzoyl-methans vereinigt sich nicht mit der Diazoverbindung, das Enol dieser Verbindung ist in alkoholischer Lösung zu labil und eignet sich deshalb nicht zur Untersuchung.

p-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat und Diacetbernsteinsäureester.

Aus der frisch aus dem Natriumsalz hergestellten Enolform des Diacetbernsteinsäureesters erhält man den *p*-Nitrobenzolazo-diacetbernsteinsäureester, der aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 153° krystallisiert.

0.1778 g Sbst.: 0.3444 g CO_2 , 0.0832 g H_2O . — 0.2666 g Sbst.: 25.0 ccm N (18° , 720 mm).

$C_{18}H_{21}O_8N_3$. Ber. C 53.03, H 5.19, N 10.34.
Gef. » 52.83, » 5.23, » 10.42.

Die Diketoform (β -Ester) dagegen tritt auch nach mehrstündigem Stehen nicht in Reaktion.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Taub für die mir bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung meinen besten Dank.

327. Otto Dimroth und W. v. Schmaedel: Notiz über Sulfierung bei Gegenwart von Quecksilber.

(Eingegangen am 2. Mai 1907.)

Im Laufe der letzten Jahre haben einige von der Technik aufgefundene Reaktionen, bei denen es sich um eigenartige und überraschende Wirkungen kleinster Mengen von Quecksilber handelt, das allgemeine Interesse erregt. Am bekanntesten ist das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckte Verfahren zur Darstellung von Phthalsäure aus Naphthalin mit heißer Schwefelsäure unter Zusatz von Mercurisalzen und die fast gleichzeitig von R. Schmidt¹⁾ und von Iljinsky²⁾ gemachte Beobachtung, daß Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber in α -Stellung sulfiert wird, während ohne diesen Zusatz die Sulfogruppen in β -Stellung eintreten. Noch einige weitere Oxydationswirkungen des Quecksilbers sind später publiziert worden. Im Patent 153 129 der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾ wird ein Verfahren beschrieben, Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Quecksilber zu Aminosäuren zu oxydieren, und im Patent Nr. 162 635 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.⁴⁾ wird mitgeteilt, daß auch ohne salpetrige Säure die Hydroxylierung von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure durch Zusatz geringer Quecksilbermengen außerordentlich erleichtert wird.

Diese interessanten Vorgänge fordern dringend eine Lösung der Frage, worauf diese spezifische Wirkung des Quecksilbers beruhe. Über den Mechanismus der Sulfierung von Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber ist von verschiedenen Seiten⁵⁾ die naheliegende

¹⁾ Diese Berichte **37**, 66 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 4194 [1903].

³⁾ Zentrabl. **1904**, II, 751. ⁴⁾ Zentrabl. **1905**, II, 864.

⁵⁾ Iljinsky, l. c.; Liebermann und Pleus, diese Berichte **37**, 646 [1904]. — Friedländer, Jahrb. d. Chem. **13**, 429 [1903].