

**644. Otto Dimroth und Max Hartmann:
Umlagerung von Azoverbindungen in Hydrazone.**

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1907.)

p-Nitrobenzolzazo-acetyldibenzoylmethan, eine orangefarbene, bei 110.5° schmelzende Substanz, verwandelt sich, wie kürzlich mitgeteilt wurde¹⁾, beim Krystallisieren aus Alkohol in ein farbloses Isomeres vom Schmp. 201°. Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, daß analog gebaute Verbindungen z. B. Benzolzazo-acetyldibenzoylmethan und Azoderivate des Tribenzoylmethans sich ähnlich verhalten, daß also eine allgemeine Reaktion vorliegt, und zwar läßt sich die Isomerisation der farbigen Azoverbindungen zu den höher schmelzenden farblosen Substanzen entweder durch Erhitzen in trockenem Zustand auf Schmelztemperatur oder durch geeignetes Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln erzielen.

Die farblosen Isomeren haben sich als Acylderivate von Hydrazonen erwiesen; der Vorgang beruht also auf einer Wanderung eines Säurerestes vom Kohlenstoff an den Stickstoff unter gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung nach folgendem Schema:



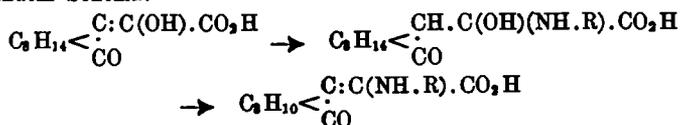
Er entspricht der beim Benzolzazoäthan verifizierten, bei vielen anderen fettaromatischen Azoverbindungen vermuteten Umlagerung in Hydrazone, mit dem Unterschied, daß es nicht ein Wasserstoffatom, sondern ein Säurerest ist, der seinen Ort im Molekül verändert. Diese Isomerisation repräsentiert in gewissem Sinne eine Umkehrung der

¹⁾ Diese Berichte 40, 2410 [1907.] Den Gegenstand dieser Abhandlung — Verhalten von Diazoverbindungen gegen Ketenol-Desmotrope — hat J. B. Tingle (Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1242) einer Besprechung unterworfen und zwar speziell die dort diskutierte Frage ob bei dem Kupplungsvorgang Zwischenprodukte $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R} \\ \cdot \text{CH} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{C} < \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{CH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{R} \end{array}$ anzunehmen seien.

Er kommt zu dem Schluß, daß solche der zweiten Art vorliegen müssen, daß aber dieses Problem schon vor einer Reihe von Jahren von ihm und seinen Mitarbeitern gelöst worden sei. (Amer. Chem. Journ. 36, 223 und frühere Abhandlungen). Die zitierten Arbeiten handeln davon, daß die Campheroxalsäure, welche nach ihrem Verhalten den Charakter eines Enols hat — eine desmotrope Ketoform ist nicht bekannt — mit verschiedenartigen

interessanten, kürzlich von Willstätter und Veraguth¹⁾ aufgefundenen Umlagerung der Acylderivate des Chinonphenylhydrazons in Acyl-oxy-azoverbindungen. Hier wandert die Acylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff, indem sich ein Chinonphenylhydrazon zum stabileren System der Oxyazoverbindung umbildet; in unserem Falle dagegen wird durch Abwanderung einer Acylgruppe vom Kohlenstoff an den Stickstoff aus einer fettaromatischen Azoverbindung ein Hydrazon. Ziehen Willstätter und Veraguth den Schluß, daß auch das nicht acylierte Chinonphenylhydrazon selbst große Neigung zur Umlagerung in Oxyazobenzol besitzen werde, so legen unsere Versuche die Folgerung nahe, daß Azoverbindungen vom Typus des Benzolazo-dibenzoylmethans (Benzolazo-acetessigesters) eine bedeutende Tendenz aufweisen werden, sich unter Wasserstoffwanderung in Hydrazone zu verwandeln. Ohne an dieser Stelle die viel diskutierte Frage nach der Konstitution der fettaromatischen Azoverbindungen erörtern zu wollen, möchten wir nur auf das Dilemma hinweisen, in das man gerät, wenn man einerseits den soeben gezogenen Schluß gelten lassen will und andererseits das Prinzip betrachtet, das Hantzsch seinen Ausführungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe zugrunde legt. Nach dem hier Mitgeteilten sollten das sogenannte Benzolazo-dibenzoylmethan und ähnliche Verbindungen Hydrazone sein. Diese Substanzen sind sämtlich intensiv farbig, ihre *N*-Acylverbindungen, deren Hydrazonstruktur sichersteht,

Aminen Additionsprodukte gibt, welche sekundär Wasser verlieren nach folgendem Schema:



Ich kann nicht verstehen, was diese Untersuchungen mit der von mir erörterten Frage zu tun haben und auf welche Weise sie etwas zu ihrer Entscheidung beitragen können. Selbst wenn auf irgend einen andern beliebigen Weg Verbindungen hergestellt würden, deren Bau mit den von mir angenommenen Zwischenprodukten mehr Ähnlichkeit hätte als die Additionsprodukte von Tingle, so würde doch daraus nicht ohne weiteres folgen, daß sie auch wirklich intermediäre Produkte bei der Kupplungsreaktion vorstellen. Tingle betont an einzelnen Stellen besonders die große Stabilität der von ihm hergestellten Additionsprodukte; eventuelle beim Kupplungsvorgang auftretende Zwischenprodukte müßten gerade im Gegenteil höchst labil sein, denn sie müßten schon bei 0° fast momentan sich in Azoverbindungen umwandeln.

¹⁾ Diese Berichte 40, 1432 [1907]; vergl. auch Auwers, ebenda 2154.

dagegen farblos, während Hantzsch bekanntlich voraussetzt, daß Wasserstoff und zugehörige Acylverbindung bei gleicher Konstitution gleichfarbig seien. Vielleicht bietet sich nach Abschluß vorliegender Untersuchungen nochmals Gelegenheit, auf diese Frage zurückzukommen.

Es mag auffallend erscheinen, daß bei der Umlagerung, welche Gegenstand dieser Mitteilung ist, eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen zugunsten einer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung gelöst wird. Dabei spielt jedenfalls der Umstand eine Rolle, daß in den Triacylmethanen einer der drei Säurereste ungemein locker gebunden ist und schon durch sehr gelinde Agenzien abgesprengt wird. Beim Benzolazo-acetyldibenzoylmethan, wo verschiedene Säurereste konkurrieren, wandert die Acetylgruppe, wie auch nach Claisen¹⁾ bei der Spaltung des Acetyldibenzoylmethans durch Alkalien Essigsäure und nicht Benzoesäure vom Molekül gelöst wird.

Experimenteller Teil.

Benzolazo-acetyldibenzoylmethan.

Die Enolform des Acetyldibenzoylmethans wird, in einer reichlichen Quantität Alkohol gelöst, mit der äquivalenten Menge neutralisierter Benzoldiazoniumchloridlösung und überschüssigem Natriumacetat bei 0° zusammengegeben. Nach längerem Stehen fällt, eventuell auf Zusatz von etwas Eiswasser, der Azokörper $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C(CO \cdot CH_3)(CO \cdot C_6H_5)_2$ als hellgelber Niederschlag aus, den man absaugt und aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet kleine, derbe Krystalldrusen von gelber Farbe, die bei 87° erweichen und bei 90° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2541 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 717 mm).

$C_{23}H_{18}N_2O_3$. Ber. N 7.58. Gef. N 7.52.

Zum Studium der Umlagerung ist dieser Azokörper weniger geeignet, als die später zu beschreibenden analogen Verbindungen. Gegen Lösungsmittel ist er relativ beständig und krystallisiert beispielsweise aus Alkohol auch nach längerem Kochen noch unverändert aus; erst nach mehreren Stunden wird er angegriffen. Besser, doch immerhin wenig glatt, verläuft die Umwandlung durch sechsständiges Erhitzen mit trockenem Aether im Einschlußrohr bei 80°. Nach dem Erkalten findet man das isomere Hydrazon $C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5)_2$ in weißen Nadelchen ausgeschieden, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 188° schmelzen. Dieselbe Substanz erhält man auch in geringer Menge durch Schmelzen des ursprünglichen Azokörpers, doch zersetzt sich dabei ein großer Teil unter Gasentwicklung.

¹⁾ Ann. d. Chem. **277**, 185 [1893].

04817 g Sbst.: 12.7 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{23}H_{16}N_2O_2$. Ber. N 7.58. Gef. N 7.77.

p-Brombenzol-azo-acetyldibenzoylmethan,
 $Br.C_6H_4.N_2.C(CO.CH_3)(CO.C_6H_5)_2$.

Der bei der Kupplung ausfallende Azokörper wird scharf abgepreßt und, da er bei längerem Stehen leicht zu einem Kuchen zusammenbackt, sofort in Äther aufgenommen. Aus der getrockneten Lösung krystallisiert auf Zusatz von Petroläther die Substanz in großen, bernsteinfarbigen, stark glänzenden, monoklinen Krystallen vom Schmp. 113°. So gereinigt, ist der Stoff völlig haltbar.

0.2347 g Sbst.: 0.5284 g CO_2 , 0.0856 g H_2O . — 0.1900 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{23}H_{17}N_2O_2Br$. Ber. C 61.47, H 3.78, N 6.23.

Gef. » 61.40, » 4.05, » 6.16.

Erhitzt man die Substanz in einem Reagenzglas im Dampf von siedendem Toluol $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, so verflüssigt sie sich zunächst und erstarrt dann zu einem hellgelben Krystallkuchen, der beim Anreiben mit Alkohol nahezu farblos wird. Das so entstandene isomere Hydrazon, $Br.C_6H_4.N(CO.CH_3).N:C(CO.C_6H_5)_2$, krystallisiert aus heißem Aceton in weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 218°. Die Ausbeute beträgt 70% des angewandten Azokörpers. Noch glatter verläuft die Umlagerung durch zweistündiges Erhitzen der Azoverbindung mit der 5-fachen Menge Äther im Einschlußrohr auf 110°. Das Hydrazon scheidet sich dabei in weißen Nadeln aus.

0.2320 g Sbst.: 0.5204 g CO_2 , 0.0803 g H_2O . — 0.2012 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 712 mm).

$C_{23}H_{17}N_2O_2Br$. Ber. C 61.47, H 3.78, N 6.23.

Gef. » 61.17, » 3.85, » 6.26.

Natriumäthylatlösung spaltet schon bei 0° sowohl die Azoverbindung wie das Hydrazon in gleicher Weise unter Loslösung der Acetylgruppe. In beiden Fällen entsteht *p*-Brombenzol-azo-dibenzoylmethan, das aus Alkohol in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 147—149° krystallisiert.

$Br.C_6H_4.N:N.C(CO.CH_3)(CO.C_6H_5)_2$

$Br.C_6H_4.N(CO.CH_3).N:C(CO.C_6H_5)_2$ $\begin{matrix} \nearrow \\ \nearrow \end{matrix}$ $Br.C_6H_4.NH.N:$
 $C(CO.C_6H_5)_2 + CH_3.COOH$.

Analyse von *p*-Brombenzol-azo-dibenzoylmethan:

0.3164 g Sbst.: 0.7197 g CO_2 , 0.1040 g H_2O . — 0.3091 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{21}H_{15}N_2O_2Br$. Ber. C 61.91, H 3.68, N 6.88.

Gef. » 62.04, » 3.69, » 6.98.

Für die Konstitution des farblosen, hochschmelzenden Isomeren ist entscheidend, daß bei der Reduktion Acet-*p*-bromanilid entsteht. Zur Ausführung wurde die Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser zunächst in fein verteilte Form gebracht, filtriert und dann in alkoholischer Suspension mit Zinkstaub und Ammoniak reduziert. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde zur Trockne verdampft, mit kalter Salzsäure digeriert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 164°. Ausbeute theoretisch.

p-Nitrobenzol-azo-acetyldibenzoylmethan und sein Isomeres sind schon in voriger Mitteilung beschrieben worden. Zugefügt sei hier nur, daß die Isomerisation viel besser, als durch Umkrystallisieren aus Alkohol erzielt werden kann durch Erhitzen der trocknen reinen Substanz im Toluolbad. Sie schmilzt dann zuerst zu einer dicken, roten Flüssigkeit und erstarrt in etwa 1/2 Stunde unter erheblicher Aufhellung der Farbe. Wie in den andern Fällen, so findet sich auch hier etwas harzige, gefärbte Substanz beigemischt, die durch Ausziehen mit kaltem Alkohol entfernt werden kann. Die Ausbeute beträgt etwa 70 %.

p-Brombenzol-azo-tribenzoylmethan.

Da die Enolform des Tribenzoylmethans wenig beständig ist, arbeitet man am bequemsten so, daß man von der stabilen Ketoform ausgeht, sich nach Claisen durch Kochen mit Kaliumcarbonat und Essigester und Ausschütteln mit Wasser eine Lösung des Enolkaliumsalzes bereitet, und dann die Lösung des *p*-Brombenzoldiazoniumchlorids und Natriumacetat zugibt. Man schüttelt kräftig und läßt eine Stunde bei 0° stehen. Der ausfallende Azokörper wird aus Äther-Ligroin in der Kälte umkrystallisiert. Gelbe, glänzende Kryställchen, deren Schmelzpunkt nur ungenau bestimmt werden kann, da schon vor Erreichung desselben die Umwandlungsgeschwindigkeit zum Hydrazon sehr groß wird. Bei recht raschem Erhitzen findet man zwischen 130—135° den Eintritt des Schmelzens.

0.2054 g Sbst.: 0.4933 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.2222 g Sbst.: 11.0 ccm N (16°, 715 mm).

C₂₈H₁₉N₂O₃Br. Ber. C 65.75, H 3.71, N 5.47.

Gef. » 65.50, » 3.86, » 5.54.

Die Umwandlung in das isomere Benzoyl-*p*-Bromphenylhydrazon des Diphenyltriketons, Br.C₆H₄.N(CO.C₆H₅).N:C(CO.C₆H₅)₂, geht recht glatt in einer Ausbeute von 80 % durch Erhitzen im Schwefelsäurebad auf 130°. Man wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisiert aus heißem Aceton. Farblose Nadelchen vom Schmp. 220—221°.

0.2180 g Sbst.: 0.5247 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.2185 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 716 mm).

Ber. C, 65.75, H 3.71, N 5.47.

Gef. » 65.64, » 3.76, » 5.64.

Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure führt zum Benz-*p*-bromanilid. Schmp. 202°.

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß die weißen Isomeren bei 6-stündigem Erhitzen mit Benzol, Äther, Chloroform auf 160° nicht verändert, auch nicht gefärbt werden. Andeutungen einer Umkehrbarkeit des Prozesses sind also nicht gefunden worden.

645. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Untersuchungen über die Teresantalsäure C₁₀H₁₄O₂; ein neuer Norcampher und seine Derivate.

. [Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1907.)

Die Teresantalsäure, C₁₀H₁₄O₂, findet sich im ostindischen Sandelholzöl, und zwar in sehr geringen Mengen im Vorlauf. In unserer letzten Mitteilung¹⁾ über diese Säure konnte gezeigt werden, daß sie tricyclisch ist, und daß sie event. in naher Beziehung zum Tricyclen C₁₀H₁₆ bezw. Isocyclen C₁₀H₁₆ steht; aus der Säure wurde durch Reduktion ihres Esters der ebenfalls tricyclische entsprechende Alkohol, das Teresantalol C₁₀H₁₆O, dargestellt. Außerdem gelang es, in dieser Teresantalsäurereihe einen Ring, wahrscheinlich den Dreiring, aufzusprengen und zu den korrespondierenden Dihydroverbindungen, zur Dihydroteresantalsäure, C₁₀H₁₆O₂, zum Dihydroteresantalol, C₁₀H₁₈O, usw., zu kommen. Um jedoch einen weiteren Einblick in die Konstitution, wie wir sie annehmen, zu gewinnen, wurden neue Versuche angestellt, über deren Resultate im Folgenden berichtet wird. Diese Versuche sind für die Terpenchemie um so wichtiger, als die Teresantalsäure und ihre Derivate einem Ringtypus angehören, wie er bisher in der Natur nicht festgestellt wurde, auch sonst in der Chemie nicht bearbeitet worden ist. Wir werden sehen, daß auch aus diesem Grunde Reaktionen eintreten, wie sie bisher nicht beobachtet wurden.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3101 [1907].