

nicht Schuld an dem guten Resultat ist. Die Potentiale stiegen von — 0.33 bis — 0.05 Volt, die Lösung wurde braun, und in der elektrolysierten Flüssigkeit fanden sich nur unveränderte Pikrinsäure und amorphe Substanzen, aber keine Pikraminsäure.

**524. S. F. Acree, J. M. Johnson, R. F. Brunel, G. H. Shadinger und Sidney Nirdlinger: Über die Reaktionen tautomerer Säuren und Salze mit Diazomethan und Alkylhaloiden<sup>1)</sup>.**

[14. Mitteilung über Urazole<sup>2)</sup>.]

(Eingegangen am 18. Mai 1908.)

Schwach saure tautomere Verbindungen, wie die Säureamide, der Acetessigester und ähnliche Substanzen, reagieren bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel nur sehr langsam mit Alkylhaloiden, Säurechloriden usw., da die genannten schwachen Säuren nur wenige Anionen der tautomeren Formen bilden, die sich dann mit den Alkylhaloiden usw. umsetzen können. Das Hinzufügen von Basen, wie Pyridin, Alkalien oder anderen Metallhydroxyden, auch von Natriumäthylat, verursacht eine Vergrößerung<sup>3)</sup> der Reaktionsgeschwindigkeit oder eine Katalyse, da Zusätze dieser Art — in mehr oder weniger großem Maße abhängig von der Stärke der Säure und der Base — das Auftreten von tautomeren Salzen der Säureamide, des Acetessigesters usw. veranlassen. Die so entstehenden Salze, die in erheblich größerem Betrage ionisiert sind, als die ursprüngliche Säure, veranlassen, daß sich die Lösung bis zu weit stärkerer Konzentration mit den Anionen von zwei oder auch mehreren tautomeren Formen anreichert, wodurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßt werden muß. Die zutage tretende Beschleunigung ist völlig analog de

<sup>1)</sup> Diese quantitative Untersuchung über tautomere Salze wurde im Laboratorium der Johns-Hopkins-Universität von Dr. R. F. Brunel im April 1905 begonnen, nachdem ich selbst die Vorarbeiten im Universitätslaboratorium von Utah in den Jahren 1902—1903 ausgeführt hatte. (Vergl. Amer. Chem. Journ. **31**, 187.)

<sup>2)</sup> Vergl. die früheren Mitteilungen im Amer. Chem. Journ. Acree **27**, 118; **31**, 185; **32**, 606; **37**, 71, 361; **38**, 1; **39**, 124, 226. Diese Berichte **35**, 553 [1902]; **36**, 3139 [1903]; **37**, 184, 618 [1904].

<sup>3)</sup> Acree, Amer. Chem. Journ. **37**, 71; **38**, 1, 259.

Katalyse<sup>1)</sup> von Amidem, Oximen, Estern und Rohrzucker unter dem Einfluß von Säuren, wobei die Kationen dieser Substanzen hydrolysiert werden. Die freien Basen (Amide, Oxime usw.) sind so schwach, daß sie nur wenige Kationen (z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$  usw.) liefern; sobald aber die Säuren hinzugegeben werden, treten diese schwachen Basen — bald in größerem, bald in kleinerem Betrage — mit ihnen zu Salzen zusammen, welche ihrerseits in starkem Betrage ionisiert sind und deshalb den Lösungen Kationen in bei weitem größerer Konzentration als vordem zuführen. Die Reaktion wird mithin lediglich aus dem Grunde beschleunigt, weil die Konzentration der Lösung an Kationen jetzt eine größere geworden ist.

Wir haben nun zunächst das 1-Phenyl-urazol und seine Derivate für eine quantitative Studie auf dem Gebiete des Tautomerieproblems verwendet, weil uns eine vorläufige Untersuchung darüber belehrt hatte, daß 1. diese Urazole verhältnismäßig starke Säuren sind<sup>2)</sup> und stabile Salze bilden, die nicht merklich hydrolysiert erscheinen und deren Dissoziationskonstante leicht bestimmt werden kann, 2. die Urazole und besonders ihre Salze mit Alkylhaloiden usw. schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht reagieren, 3. bei diesen Urazolen und ihren Salzen keine langsamen tautomeren Umwandlungen eintreten, und 4. die bei der Alkylierung (und Acylierung) gewonnenen isomeren Äther sehr stabile Körper sind, die keine Veränderung erleiden und sich quantitativ bestimmen lassen. — Nach diesen Feststellungen war es zweifellos, daß wir mit solchem Material auch alle für unsere Schlußfolgerungen erforderlichen Faktoren würden quantitativ bestimmen können.

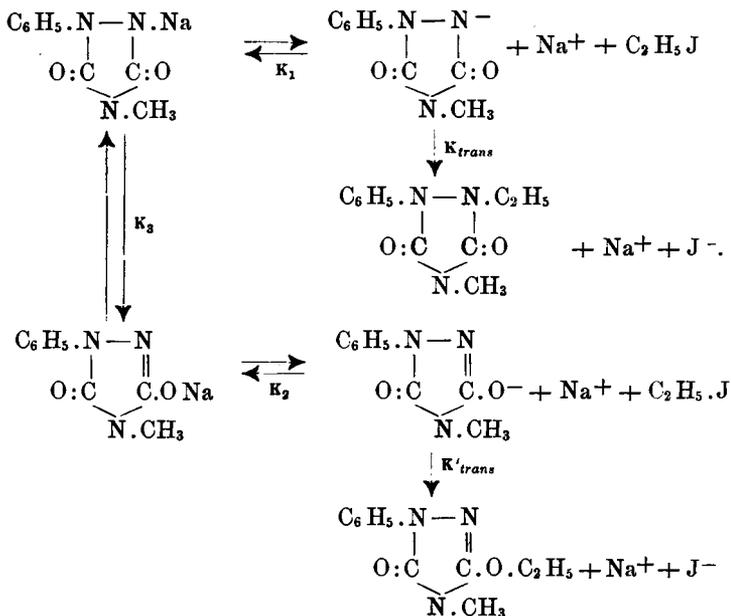
Durch die vorliegende Untersuchung ist nun mit praktisch absoluter Sicherheit festgestellt worden, daß die beiden Formen der tautomeren Salze des 1-Phenyl-4-methyl-urazols in Lösung neben einander existieren, und daß sowohl die Enol-, als auch die Keto-Anionen sich mit dem molekularen Alkylhaloid (vielleicht auch mit Säure-

<sup>1)</sup> Beschreibungen unserer eigenen Versuche, sowie Besprechungen der älteren Literatur finden sich im Amer. Chem. Journ. **37**, 410; **38**, 258, 746; **39**, 145, 300, 513, 544.

<sup>2)</sup> Diese Urazole sind bei weitem stärkere Säuren als die gewöhnlichen und selbst als die cyclischen Amide, wie z. B. die Oxy-lepidine, Oxy-chinoline usw. Shadinger (Amer. Chem. Journ. **39**, 126) hat gefunden, daß die Affinitätskonstanten des 1-Phenyl- und des 1-Phenyl-4-methyl-urazols =  $1.1 \times 10^{-5}$ , die des 1-Phenyl-2-methyl-urazols =  $6.5 \times 10^{-8}$  und des 1-Phenyl-3-thiourazols =  $17 \times 10^{-3}$  sind.

chloriden und anderen Carbonylverbindungen) umsetzen, wobei sowohl stabile *O*-, als auch *N*-Äther entstehen.

Die sich hierbei abspielenden Vorgänge werden durch das nachstehende Schema erläutert:



Es ist nicht in allen Fällen notwendig, die beiden<sup>1)</sup> tautomeren Salze zu isolieren, von denen jedes beim Zusammentreffen mit Säuren die entsprechende tautomere Form der zugrunde liegenden Säure entstehen läßt. Dies ist schon von Wislicenus<sup>2)</sup> beim Formylphenyl-essigester nachgewiesen worden. Später hat dann Hantzsch<sup>3)</sup> isomere Salze der Cyanursäure und einiger Nitrophenole dargestellt, während Titherley<sup>4)</sup> isomere Silbersalze des Benzamids und Acetamids kennen lehrte und Busch<sup>5)</sup> tautomere Salze aus gewissen

<sup>1)</sup> Wir untersuchen zurzeit die Alkylierung solcher Triazole, Tetrazole usw., deren Salze zweifellos das Metall an Stickstoff gebunden enthalten.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **291**, 147. — »Tautomerie« in Ahrens' Sammlung Chem. und Chem.-techn. Vorträge, Bd. **2**, 187.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 2717 [1902]; **40**, 330, 1523, 1533 [1907].

<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. **79**, 409.

<sup>5)</sup> Busch und Grohmann, diese Berichte **34**, 2320 [1901]. — Grohmann, Dissertat., Erlangen 1900. — Busch, diese Berichte **35**, 973 [1902]. — Reinhardt, Dissertat., Erlangen 1906.

5-Thiourazolen beschrieben hat. Der Gedanke, daß solche tautomeren Salze existieren, ist bereits von Hantzsch und Lander<sup>1)</sup>, besonders aber von Lapworth<sup>2)</sup> zur Erklärung des Verlaufs von Reaktionen dieser Art herangezogen worden. — Die Isolierbarkeit und Stabilität der einzelnen tautomeren Salze hängt im gegebenen Falle lediglich von bestimmten Umständen, wie beispielsweise der Umlagerungsgeschwindigkeit der einen Form in die andere, der Auswahl geeigneter Lösungsmittel, ferner von der Temperatur usw. ab.

Eine ausführliche mathematische Entwicklung für alle diese Eventualitäten und Versuchsbedingungen kann hier nicht beigebracht werden, soll aber später in extenso veröffentlicht werden. An dieser Stelle sei jedoch hervorgehoben, daß die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das obige graphische Schema zu folgenden Schlußfolgerungen führt: Ist  $K_3$  bei einer bestimmten Alkylierungsreaktion konstant<sup>3)</sup>, wofür

<sup>6)</sup> Journ. Chem. Soc. **83**, 420.

<sup>7)</sup> Journ. Chem. Soc. **81**, 1512; **85**, 48; **93**, 30.

<sup>8)</sup> Wislicenus hat nachgewiesen, daß  $K_3$  sich bei den Kupfersalzen des Formyl-phenyl-essigesters ziemlich langsam einstellt, während es bei den Natriumverbindungen sehr schnell konstant wird. Alle diese tautomeren Umlagerungen werden wahrscheinlich in positivem oder negativem Sinne beschleunigt durch die Gegenwart von Wasserstoff-, Hydroxyl- oder anderen Ionen, ferner auch von Salzen oder anderen Substanzen. Dagegen stellte sich bei sämtlichen bislang untersuchten Urazolen und deren Salzen der Wert für  $K_3$  praktisch momentan konstant ein. Dies wurde sichergestellt: 1. dadurch, daß keine zeitliche Änderung der Leitfähigkeit eintrat, wenn die Lösungen der Urazolsalze mit Säuren versetzt wurden, und 2. durch Untersuchung der Alkylierungsreaktionen der Urazole und ihrer Salze mit Diazomethan, Alkylhaloiden und anderen Alkylierungsmitteln. Obgleich das Diazomethan mit den als Säure fungierenden Urazolen sehr schnell reagiert, konnte Nirdlinger, der mit der Untersuchung der tautomeren Säuren noch beschäftigt ist, feststellen, daß das 1-Phenyl-2-methyl-urazol in ätherischer Lösung ein praktisch konstantes Verhältnis von 93% 1-Phenyl-2,4-dimethyl- und 7% 1-Phenyl-2-methyl-5-methoxy-urazol ergibt, wenn man es mit 0,25, 0,5, 0,75 und 1 Mol.-Gew. Diazomethan behandelt. Selbst das nur äußerst wenig lösliche Silbersalz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols ließ ein konstantes Verhältnis von *N*-Äther : *O*-Äther erkennen, wenn es in 40-prozentigem Alkohol mit einem Alkylhaloid behandelt wurde. Hieraus folgt, daß  $K_3$  beim Lösen der festen Säure oder eines ihrer Salze sich im Vergleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit praktisch momentan einstellt. Unter diesen Bedingungen liefern die Werte für das Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther, die bei den tautomeren Säuren und deren Salzen erhalten werden, uns absolut kein Beweismaterial zur Beurteilung der Konstitution der Säure oder des Salzes im festen Zustande. Sobald  $K_3$  sich praktisch momentan konstant einstellt, wird man — gleichgültig, ob die feste Säure oder deren Salze die Keto- bzw. Enol-

bei den in Rede stehenden Urazolen gewisse Beweise vorliegen, so müssen sich die Geschwindigkeiten der Bildung des *N*-Äthers  $x$ , der Bildung des *O*-Äthers  $x'$  und des gesamten Äthers  $x + x'$ , ferner das Verhältnis  $x:x'$  bei beiden Äthern annähernd aus den folgenden Gleichungen finden lassen<sup>1)</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = K(C_{\text{Urazolsalz}} - x - x')(C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') \dots (1).$$

$$\frac{dx'}{dt} = K'(C_{\text{Urazolsalz}} - x - x')(C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') \dots (2).$$

$$\frac{d(x+x')}{dt} = (K+K')(C_{\text{Urazolsalz}} - x - x')(C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') (3).$$

$$\frac{K}{K'} = \frac{x}{x'} = \frac{N\text{-Äther}}{O\text{-Äther}} \dots \dots \dots (4).$$

$$K = \frac{K_{\text{trans}} \cdot K_1 \cdot K_3}{(1 + K_2) + K_3(1 + K_1)} \quad \text{und} \quad K' = \frac{K'_{\text{trans}} \cdot K_2}{(1 + K_2) + K_3(1 + K_1)}.$$

Aus (1) und (2) ergibt sich ohne weiteres, daß das Verhältnis zwischen den beiden Äthern eine von dem Werte für  $t$  unabhängige Konstante sein muß; weiterhin ist ebenfalls ohne weiteres zu schließen, daß — wie dies mathematisch und experimentell auch bereits von Acree<sup>2)</sup> entwickelt worden ist — das Verhältnis zwischen den Mengen der stabilen Alkyl- oder anderen Derivate aus einer tautomeren Substanz und einem alkylierenden oder anderen Reagens

formel besitzt oder ob Gemische von beiden vorliegen — stets dasselbe Verhältnis zwischen den beiden Arten von Äthern finden; nur, wenn  $K_3$  sich im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Alkylierung oder einer anderen Reaktion verhältnismäßig langsam einstellt, werden wir in die Lage kommen, veränderliche Verhältnisse zwischen den Mengen der entstehenden Äther oder anderer Derivate bei den tautomeren Säuren und ihren Salzen festzustellen, und nur dann werden wir imstande sein, aus den betreffenden Zahlen irgendwelche verlässliche Schlußfolgerungen bezüglich des Wertes  $K_3$  oder der Konstitution von tautomeren Säuren, Basen oder Salzen in festem Zustande oder auch in Lösung ziehen zu können.

<sup>1)</sup> Genau dieselbe Form nehmen die Gleichungen an, wenn wir als die Konzentration des Salzes und des Alkylhaloids in (1) und (2) folgende Werte einsetzen:

$$\left( \frac{x}{x+x'} \cdot C_{\text{Urazolsalz(Alkylhaloid)}} - x \right) \quad \text{und} \quad \left( \frac{x'}{x+x'} \cdot C_{\text{Urazolsalz(Alkylhaloid)}} - x' \right).$$

Diese Theorie der Nebenreaktionen soll in einer späteren Mitteilung diskutiert werden. Spezielle Versuche haben uns überzeugt, daß diese Reaktionen nicht in merklichem Maße umkehrbar sind; der Umfang, in welchem sie es tatsächlich sind, konnte wegen seiner Geringfügigkeit bei der Aufstellung der Gleichungen unberücksichtigt bleiben.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 38, 8.

von folgenden drei Faktoren abhängig sein muß: 1. der relativen Reaktionsfähigkeit der beiden oder auch noch anderer tautomerer Formen mit dem betreffenden Reagens, 2. dem Verhältnis zwischen den beiden oder auch noch anderen tautomeren Formen, wenn diese sich zu einander in einem konstanten Gleichgewicht befinden, und 3. von der Geschwindigkeit der Umlagerung jeder einzelnen dieser tautomerer Formen in die andere, sobald der Gleichgewichtszustand zwischen ihnen gestört wird. Die Reaktion kann in gewissen Fällen kompliziert werden durch Veränderungen einer oder aller dieser isomeren Derivate, wobei Umwandlungen in einander oder auch in neue Substanzen eintreten können; ferner ist noch mit Störungen durch andere Faktoren zu rechnen, die in IV. (vergl. S. 3210) diskutiert werden sollen.

Alle diese Schlußfolgerungen konnten zu unserer Genugtuung durch die vorliegenden Versuche bestätigt werden, die sich auf die Reaktionen der Salze von 1-Phenyl-4-methyl-urazol, 1-Phenyl-2-methyl-urazol, 1-Phenyl-3-thiourazol, 1-Phenyl-3-methyl-3-thiourazol und 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazol erstreckten. Mit anderen Worten: Unsere Untersuchung stellt, wie wir glauben, den ersten **quantitativ** geführten Beweis dar, daß die isomeren Äther bei der Einwirkung von Alkylhaloiden auf die entsprechenden tautomeren Salze gebildet werden.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, lassen sich unsere quantitativen Resultate vollständig durch keine der von Comstock<sup>1)</sup>, Wheeler<sup>2)</sup>, Nef<sup>3)</sup> und Michael<sup>4)</sup> aufgestellten Theorien erklären, so gern wir auch den hervorragenden Wert aller dieser Theorien anerkennen.

I. Theorie von Comstock. Die Kalium- und die Silbersalze tautomerer Säureamide haben verschiedene, doch ganz bestimmte Strukturformeln, und zwar ist im Kaliumsalz das Metall an Stickstoff, im Silbersalz an Sauerstoff gebunden. Daß Comstocks Theorie, die den zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten Tatsachen durchaus Rechnung trug, jetzt nicht mehr als eine allgemein gültige Erklärung tautomerer Reaktionen der hier in Rede stehenden Art gelten kann, geht schon aus der einen Tatsache hervor, daß die Natrium-, Kalium-,

<sup>1)</sup> Comstock (und Mitarbeiter), diese Berichte **23**, 2274 [1890]; Amer. Chem. Journ. **12**, 493; **13**, 514, 525.

<sup>2)</sup> Wheeler (und Mitarbeiter), Amer. Chem. Journ. **21**, 187; **23**, 135; **30**, 28.

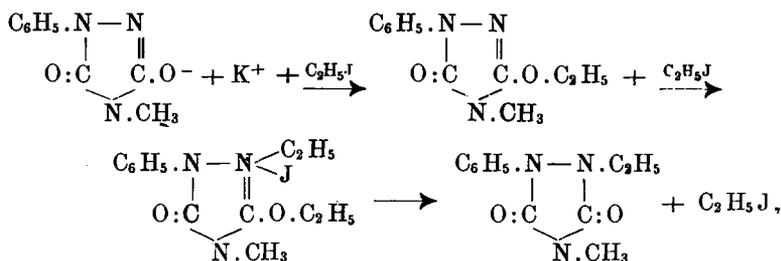
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **266**, 52; **276**, 200; **277**, 59, 83 usw. — Inzwischen hat Nef (Ann. d. Chem. **298**, 263) diese Theorie wieder aufgegeben.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **37**, 469; **45**, 580; **46**, 189 usw.

Barium-, Zink- und Silbersalze bei der Einwirkung von Alkylhaloiden sämtlich sowohl *N*-, als auch *O*-Äther liefern, und daß das Verhältnis dieser Äther zu einander abhängig ist von der Art des angewendeten Salzes, des Alkylhaloids und des Lösungsmittels. Comstocks Theorie erweist sich nur in den Grenzfällen stichhaltig, in welchen entweder das *N*- oder das *O*-Salz verschwindet.

II. Wheelers Theorie. Wenn das Salz einer tautomeren Säure mit einem bestimmten Reagens zwei verschiedene Produkte entstehen läßt, so bildet sich eines der letzteren direkt aus dem Salz, das andere aber durch Umlagerung des ersteren. Auf Grund eines sehr beachtenswerten experimentellen Materials nahm Wheeler an, daß alle Salze von Amidin *O*-Derivate sind, und daß diese dementsprechend auch zunächst *O*-Äther liefern, welche letzteren dann mit dem Alkylhaloid zu Additionsprodukten zusammentreten und sich katalytisch in *N*-Äther verwandeln.

Bei unseren Versuchen lagerte sich nun aber weder der *O*-, noch der *N*-Äther (mit Ausnahme des *O*-Allyläthers) merklich in die tautomere Form um, wie verschieden wir auch die Bedingungen wählten, unter denen die Alkylierung vor sich ging. Auch der zweite Satz der Wheelerschen Theorie, nach welchem der *O*-Äther sich primär aus dem *O*-Salz bilden und sich dann, wie dies die nachstehenden Gleichungen erläutern:



in den *N*-Äther katalytisch verwandeln soll, kann — wenigstens bei den Urazolen — nicht als eine allgemeingültige Erklärung dieser Reaktion bezeichnet werden, da das Verhältnis von *N*-Äther : *O*-Äther bei einem bestimmten Salz in einem gegebenen Lösungsmittel sich weder mit der Zeit, noch mit der Temperatur ändert. In anderen Fällen mögen diese Gleichungen jedoch, wie dies Wheeler auch einleuchtend dargetan hat, den wirklichen Reaktionsverlauf darstellen.

Wenn wir die Konzentration von Urazolsalz, *O*-Äther und *N*-Äther durch a, b und c bezeichnen, so nehmen die erwähnten Gleichungen die Form an:  $a \xrightarrow{1} b \xrightarrow{2} c$ . Dies ist aber nur eine ver-

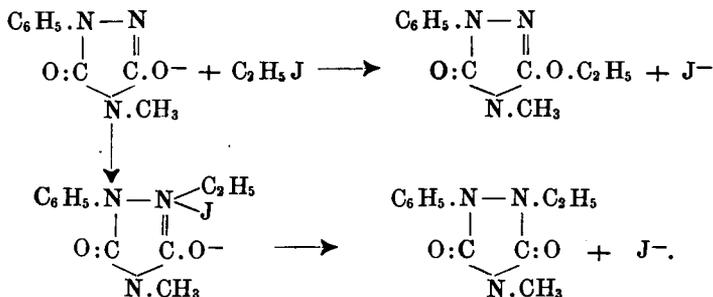
einfachte Form der Gleichungen (8) und (10) auf S. 3213; die Produkte b und c können demnach nicht in einem konstanten Verhältnis entstehen. Die einzige Möglichkeit, daß sich b und c tatsächlich in einem feststehenden Verhältnis zu einander bilden, läge darin, daß Gleichung 2 sofort umkehrbar wäre, was jedoch nicht der Fall ist. Wheelers Theorie ist mithin auf die hier in Betracht kommenden Reaktionen nicht anwendbar. Allerdings haben Wheeler<sup>1)</sup>, Bogert, Knorr, Haitinger und Lieben, sowie andere nachgewiesen, daß *O*-Äther sich tatsächlich in *N*-Äther umlagern können, wenn sie für sich oder mit Alkylhaloiden erhitzt werden. Keiner der genannten Chemiker hat jedoch den Beweis dafür erbracht, daß die Umlagerung des *O*-Äthers genügend schnell verläuft, so daß man hieraus die Entstehung des gesamten *N*-Äthers bei der betreffenden Reaktion erklären könnte. Späteren quantitativen Versuchen muß deshalb die Entscheidung darüber vorbehalten bleiben, ob, z. B. bei der Alkylierung von Salzen der Chinazoline oder Oxy-lepidine, der *O*- und der *N*-Äther unabhängig von einander aus zwei tautomeren Salzen entstehen, während gleichzeitig der *N*-Äther partiell aus der katalytischen Umlagerung des *O*-Äthers hervorgeht, oder ob der *O*-Äther direkt aus dem Salz entsteht und der *N*-Äther sein Auftreten ausschließlich einer katalytischen Umlagerung dieses *O*-Äthers verdankt. Gemeinschaftlich mit Prof. Bogert hat Acree die Untersuchung der Chinazoline in dieser Hinsicht bereits in Angriff genommen; über die Ergebnisse dieser Arbeit soll später eingehend berichtet werden. Acree möchte diese Gelegenheit benutzen, um Hrn. Prof. Bogert verbindlichst für die Liebenswürdigkeit zu danken, mit welcher er ihm zahlreiche Proben von Chinazolinen, welche für diese Versuche gebraucht wurden, zur Verfügung gestellt hat.

III. Theorien von Michael und Nef. Die analogen Folgerungen, zu welchen diese beiden Chemiker unabhängig von einander auf Grund glänzender Beiträge zum Studium des Tautomerieproblems gelangt waren, lassen sich in aller Kürze wie folgt zusammenfassen: Wenn das Salz einer tautomeren Verbindung beim Zusammenreffen mit einem Reagens, z. B. einem Alkylhaloid oder einem Säurechlorid, zwei verschiedene Derivate liefert, so bildet sich eines derselben durch direkten Ersatz des Metalles, das andere aber durch Zersetzung eines instabilen additionellen Zwischenproduktes, das aus der Vereinigung des Salzes mit dem betreffenden Reagens hervorgeht.

Das von uns gesammelte experimentelle Material hat jedoch zu der Schlußfolgerung geführt, daß sich in merklichem Umfange nur

<sup>1)</sup> Vergl. die Literatur-Hinweise in IV.

das Urazol-Anion mit dem Alkylhaloid umsetzt, und zwar in einer Reaktion zweiter Ordnung. Bei Anwendung der älteren, inzwischen von Nef selbst wieder aufgegebenen Additionstheorie, sowie der Michaelschen Anschauungen auf diesen Fall finden wir, daß sich der *O*- und *N*-Äther in den beiden folgenden Reaktionen bilden müßten:



Nef und Michael nahmen beide an, daß das ursprünglich vorhandene Salz ein *O*-Salz sei. Das Äthyljodid kann sich hierbei an die doppelte Bindung zwischen N und C oder in der durch das voranstehende Schema angedeuteten Weise anlagern; zu dieser Addition<sup>1)</sup> können die molekularen Alkyljodide Verwendung finden, aller Wahrscheinlichkeit nach aber nicht die Dissoziationsprodukte der Alkylhaloide, wie dies Nef<sup>2)</sup>, sowie Lobry de Bruyn und Steger<sup>3)</sup> voraussetzen.

Diese Theorie fordert jedoch, daß unter gleichen Bedingungen die in gelöster Form vorhandenen Salze sämtlich das gleiche Anion liefern, und demnach müßten alle Salze ein Gemisch von Äthern ergeben, in welchem das Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther nahezu konstant sein sollte. Da nun aber verschiedene Salze des 1-Phenyl-4-methyl-urazols Werte ergaben, die ganz erhebliche Schwankungen des Quotienten *N*-Äther : *O*-Äther nachwiesen, so kann Michaels Theorie keine allgemein gültige Erklärung solcher Reaktionen darstellen, wenn sie auch in bis jetzt noch nicht studierten Fällen anwendbar sein mag.

Man könnte jedoch auf die Vermutung kommen, daß, wenn auch sämtliche Salze das gleiche Anion geben, doch die verschiedenen Kationen der einzelnen Salze und eventuell auch die Salze selbst in ihrer undissoziierten Form katalytisch die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten zu verändern vermöchten, woraus dann Schwankungen in

1) Acree und Shadinger, Amer. Chem. Journ. **39**, 237—247.

2) Ann. d. Chem. **298**, 202; **309**, 126; **310**, 316; **318**, 1, 137; **335**, 191.

3) Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 311.

dem Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther resultieren würden. Nun ist allerdings bereits bekannt, daß neutrale Salze die Geschwindigkeit mancher Reaktionen zu beeinflussen imstande sind; aber die geringe Bedeutung derartiger Veränderungen ließe sich doch augenscheinlich nicht für die in weitestem Umfange wechselnden Zahlen für das Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther verantwortlich machen, die tatsächlich festgestellt worden sind<sup>1)</sup>. Die quantitativen Beweise, die wir gerade bei der Urazol-Arbeit sammeln konnten, sprechen ganz entschieden gegen den Gedanken, daß eine Veränderung in der Natur des Kations oder des undissoziierten Salzes katalytisch solche erheblichen Schwankungen in dem Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther zur Folge haben kann, und das gleiche Beweismaterial schließt auch die Möglichkeit aus, daß die Hypothese einer Katalyse auf die beiden anderen, weiter unten (Anm. zu S. 3209) diskutierten Hypothesen, bei welchen die Entstehung intermediärer Additionsprodukte angenommen wird, übertragen werden darf. Wenn beispielsweise bei dem Ersatz des Silberkations durch das Kaliumkation eine Zunahme in dem Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther aus dem Grunde erkennbar wird, weil das Kaliumkation oder auch das undissoziierte Kaliumsalz katalytisch eine Beschleunigung der beiden Alkylierungsreaktionen auslöst, die relativ verschieden ist von den Beschleunigungen, die durch die Silberkationen oder das undissoziierte Silbersalz veranlaßt werden, dann müßte die Hinzugabe wechselnder Mengen Kaliumjodid katalytisch eine noch viel stärkere Zunahme in dem Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther zur Folge haben. Diese Veränderung in dem Verhältnis *N*-Äther : *O*-Äther müßte ferner irgend eine Funktion der Konzentrationen der Kaliumkationen, der Jodanionen oder des undissoziierten Kaliumsalzes sein, wie dies in den folgenden Gleichungen<sup>2)</sup> zum Ausdruck kommt:

$$\frac{dx}{dt} = K(1 + \alpha C_{\text{Katalyse-Salz}})(C_{\text{Urazolsalz}} - x - x')(C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x'),$$

und

$$\frac{dx'}{dt} = K'(1 + \alpha' C_{\text{Katalyse-Salz}})(C_{\text{Urazolsalz}} - x - x')(C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x'),$$

in welchem  $C_{\text{Katalyse-Salz}}$  die Konzentration des die Katalyse bewirkenden Salzes ist, und zwar unabhängig davon, ob dieses die Ka-

<sup>1)</sup> Acree und Johnson, Amer. Chem. Journ. **38**, 259 ff. — Acree und Nirdlinger, Amer. Chem. Journ. **38**, 489. — Acree und Shadinger, Amer. Chem. Journ. **39**, 226. — Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 110; **4**, 226; **31**, 197. — Koelichen, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 129. — Euler, Ztschr. f. phys. Chem. **32**, 348; diese Berichte **39**, 2726 [1906]. — Senter, Journ. Chem. Soc. **91**, 460.

<sup>2)</sup> Arrhenius, loc. cit. Lehrbuch der Elektrochemie, S. 103 und 173.

liumkationen, die Jodanionen, das undissoziierte Urazolkalium oder das Kaliumjodid darstellt.  $a$  und  $a'$  bedeuten die Faktoren für die Einwirkung des die Katalyse veranlassenden Salzes auf die beiden, durch das obige Schema wiedergegebenen Reaktionen. Da ein Ersatz des Silberurazols durch Kaliumurazol eine erhebliche Zunahme in dem Verhältnis  $N$ -Äther :  $O$ -Äther zur Folge hat, so sollte die Hinzugabe steigender Mengen Kaliumjodid zur Lösung des reagierenden Kaliumurazols auch ein Steigen der Verhältniszahl  $N$ -Äther :  $O$ -Äther bewirken. Es ließ sich jedoch quantitativ feststellen, daß durch Hinzufügen von weiteren Mengen Kaliumjodid das Verhältnis  $N$ -Äther :  $O$ -Äther nicht berührt wird; demnach muß die Anwendung der obigen Katalysen-Hypothese<sup>1)</sup> als Modifikation der Michaelischen Theorie auf den hier in Rede stehenden Fall nicht zulässig erscheinen. Bei anderen Reaktionen mag jene Theorie dagegen zutreffend sein.

<sup>1)</sup> Mit Hilfe des gleichen Beweismaterials ließ sich auch die Möglichkeit ausschließen, daß die Anionen der beiden tautomeren Formen in einem Gleichgewichtsverhältnis stehen, das durch die verschiedenen, gleichzeitig in der betreffenden Lösung vorhandenen Kationen, Anionen oder undissoziierten Salze verändert wird; denn eine solche Veränderung müßte auch ein anderes Verhältnis von  $N$ -Äther :  $O$ -Äther zur Folge haben.

Unsere quantitativ durchgeführte Untersuchung zeigt aber, daß alle diejenigen Salze, die als Katalysatoren wirken, die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen, bei welchen sich die  $N$ - und  $O$ -Äther bilden, in gleichem Maße verändern; dies wird sich aus den Entwicklungen unter IV. (S. 3210) noch mit völliger Deutlichkeit ergeben. Wir sind nun der Ansicht, daß solche katalytischen Veränderungen durch Salze, Säuren, Basen usw. das Resultat größerer oder geringerer Reaktivität von Doppelverbindungen oder Doppelsalzen (von Ionen oder Molekülen) sind, die von den katalysierend wirkenden Säuren, Basen, Salzen usw. mit irgend einer Substanz gebildet werden, die an der betreffenden Reaktion Anteil hat. So halten wir es beispielsweise für möglich, daß neutrale Salze eine Veränderung in der Geschwindigkeit, mit welcher Amide durch Säuren verseift werden, zur Folge haben können, weil die betreffenden Salze mit den Amidsalzen Doppelverbindungen bilden, statt die dissoziierende Kraft des Wassers zu verändern. Dieser Punkt bildet zurzeit ebenfalls einen Gegenstand unserer Untersuchungen.

Als allgemeiner gültige Erklärung von Reaktionen tautomerer Substanzen kommen auch noch zwei andere Theorien, die ebenfalls die Entstehung intermediärer Additionsprodukte annehmen, nicht in Betracht; es sind dies: 1. die Theorie, daß die Salze nur in einer Form, z. B. als  $O$ -Salze, existieren, und daß dann der  $O$ -Äther durch die Einwirkung eines Alkylhaloids auf die Anionen entsteht, während der  $N$ -Äther durch eine intermediäre Anlagerung des Alkylhaloids an das basische tertiäre Stickstoffatom (vergl. unter 2) im undissoziierten Salz und darauf folgende Abspaltung von Metallhaloid entsteht, 2. die Theorie, daß das Salz in zwei tautomeren Formen existiert,

Falls, wie dies in den Michaelischen Gleichungen zum Ausdruck kommt, die undissoziierten <sup>1)</sup> Salze mit den Alkylhaloiden reagieren könnten, so würde die von Michael gegebene Erklärung mit den vor Beginn meiner Versuche bekannten Tatsachen im Einklang stehen. Michael, der wahrscheinlich die glänzendsten Beiträge zur Kenntnis der organischen Reaktionen geliefert hat, glaubt nicht, daß die Ionisationshypothese bei dieser Theorie eine sehr wesentliche Rolle spielt. Es ist möglich, daß er hierin Recht hat. Aber das gesamte, durch unsere eigenen Versuche, wie auch das durch Arbeiten von Euler <sup>2)</sup>, Slator <sup>3)</sup>, Hecht, Conrad und Brückner <sup>4)</sup>, Burke und Donnau <sup>5)</sup>, Demierre <sup>6)</sup>, sowie von Senter <sup>7)</sup> beigebrachte experimentelle Material scheint doch den Beweis dafür zu erbringen, daß sich bei Alkylierungsreaktionen der in Rede stehenden Art die Alkylhaloide mit den Anionen <sup>8)</sup> umsetzen. Allerdings sind zweifellos noch weitere quantitativ durchgeführte Versuche auf diesem Gebiete notwendig.

IV. Als Richtschnur diene uns bei den im Folgenden mitgeteilten Versuchen eine Hypothese <sup>9)</sup>, die hier versuchsweise mitgeteilt, jedoch wieder zurückgenommen werden soll, falls später aufgefundene Tatsachen ihre Stichhaltigkeit in Frage stellen würden. Man kann annehmen, daß in gewissen Fällen tautomere Salze mit einer anderen Verbindung reagieren und hierbei zwei oder auch noch weitere stabile Isomere entstehen lassen, deren Mengen zu einander in konstantem Verhältnis stehen, weil das tautomere Salz in Wirklichkeit ein Gemisch von zweien oder auch noch mehreren Tautomeren ist, deren molekulu-

z. B. als *O*- und als *N*-Salz, die sich in undissoziiertem Zustande im Gleichgewicht befinden; eines dieser Salze, beispielsweise das *O*-Salz, liefert dann Anionen, und diese Anionen reagieren direkt mit dem Alkylhaloid unter Bildung des *O*-Äthers, während das nicht dissoziierte *N*-Salz, welches ein tertiäres, durch das elektropositive Metall noch stärker basisch gemachtes Amin ist, das Alkylhaloid addiert, hierdurch in ein Derivat des fünfwertigen Stickstoffs übergeht und dann ein Metallhaloid abspaltet.

<sup>1)</sup> Man wird sich erinnern, daß, wie Acree und Johnson (Americ. Chem. Journ. **37**, 410; **38**, 265 ff.) nachgewiesen haben, die undissoziierten Salze des Acetyl-chloramino-benzols in Halogeno-aetanilide verwandelt werden können.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 2734 [1906].

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **85**, 1286; **87**, 481.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 273, 631.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. **85**, 555.

<sup>6)</sup> Journ. Chim. et Phys. **4**, 565; **5**, 340.

<sup>7)</sup> Journ. Chem. Soc. **91**, 460.

<sup>8)</sup> Bezüglich einer allgemeinen Diskussion hierüber vergl. Acree und Shadinger, Amer. Chem. Journ. **39**, 226.

<sup>9)</sup> Vergl. Acree, Amer. Chem. Journ. **37**, 71; **38**, 1, 259; **39**, 226.

lare Formen sich praktisch momentan mit einander ins Gleichgewicht setzen, und deren Anionen sich mit der anderen Verbindung (Alkylhaloid, Säurechlorid, Carbonylderivat usw.) in unabhängigen Nebenreaktionen von derselben Ordnung umsetzen. In anderen Fällen können die eben erwähnten Reaktionen kompliziert werden 1. durch langsames Übergehen der molekularen Formen dieser tautomeren Salze in einander, sobald das Gleichgewicht zwischen ihnen gestört wird, 2. durch gleichzeitige Umlagerung des einen oder auch der beiden isomeren Derivate in einander oder in irgend ein anderes Produkt, 3. durch die langsame Ionisation der Salze und 4. durch die auf Grund anderer Reaktionen erfolgende Bildung von Derivaten, an denen das alkylierende (acylierende) Mittel, die tautomeren Salze und die Isomeren teilnehmen. Auf Grund dieser Möglichkeiten könnte ein tautomeres Salz, obwohl es nur in einer Form existiert, doch zwei oder selbst noch mehrere Isomere oder andere Derivate liefern. In anderen Fällen wiederum können sich die Anionen direkt in einander umwandeln und die molekularen Formen der Salze an Additions- oder ähnlichen Reaktionen teilnehmen, bei welchen die Alkylhaloide oder auch andere Verbindungen in Wirksamkeit treten (vergl. darüber Abt. III); ferner können komplexe Salze, Kationen oder Anionen, wie z. B.  $R(ONa):R.O^-$  und  $(RO)(Na)J^-$ , durch die Alkylhaloide oder Alkylurazole entweder mit größerer oder aber mit geringerer Geschwindigkeit alkylirt werden als die einfachen Salze oder Anionen. Die Hauptsache dürfte jedoch die sein, daß nicht alle Reaktionen tautomerer Verbindungen sich so einfach abspielen, wie dies bei den hier in Rede stehenden Urazolen der Fall ist.

Der soeben entwickelte Gedankengang läßt sich, unserer Ansicht nach, nicht nur auf die Reaktionen tautomerer Salze anwenden, sondern auch auf tautomere Säuren und Basen, wie überhaupt auf alle tautomeren Substanzen übertragen. Im Zusammenhang hiermit läßt Acree in der angedeuteten Richtung deshalb nicht nur die Urazole, sondern auch Verbindungen vom Typus des Acetessigesters, des Phenolphthaleins<sup>1)</sup> usw. quantitativ untersuchen.

Bei dieser Gelegenheit sei noch ein anderer Fall besprochen, der zurzeit unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich die *O*-Äther gewisser Amide<sup>2)</sup>, Chinazo-

<sup>1)</sup> Acree, Amer. Chem. Journ. **37**, 71; **39**, 528, 789.

<sup>2)</sup> Wheeler (und Mitarbeiter), Amer. Chem. Journ. **21**, 187; **23**, 135; **30**, 28.

line<sup>1)</sup>,  $\alpha$ -Chinolone<sup>2)</sup>, Pyridone<sup>3)</sup>, Antipyrine<sup>4)</sup>,  $\gamma$ -Oxy-chinoline<sup>5)</sup> usw. katalytisch in die isomeren *N*-Äther umlagern, sobald sie für sich oder mit Alkylhaloiden erhitzt werden. Wenn nun die Salze von Oxy-lepidinen in zwei tautomeren Formen existieren, deren Anionen im Sinne der obigen Reaktionen dann immer die ihnen entsprechenden Äther liefern, und wenn andererseits die *O*-Äther, wie dies im Voranstehenden dargelegt worden ist, sich auf katalytischem Wege gleichzeitig in die *N*-Äther umlagern, so würden die Bildungsgeschwindigkeiten  $x'$  und  $x$  der *O*- und *N*-Äther sich durch die folgenden Gleichungen wiedergeben lassen:

$$\frac{dx'}{dt} = K(C_{\text{Oxylepidinsalz}} - x - x') (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') - K' x' (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') \quad (5).$$

$$\frac{dx}{dt} = K''(C_{\text{Oxylepidinsalz}} - x - x') (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') + K' x' (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') \quad (6).$$

Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß das Verhältnis *O*-Äther: *N*-Äther mit der Temperatur  $t$  variieren wird und der Betrag dieser Schwankungen von dem Werte für  $K' x' (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x')$  abhängen muß. Die Bestimmung von  $K' x' (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x')$  wird in dem hier behandelten, wie auch in anderen Fällen zurzeit ausgeführt.

Wenn das Salz einer tautomeren Verbindung nur in einer Form existiert, deren Anion auch nur einen Äther gibt<sup>6)</sup>, so muß sich dieser Äther auf Grund der nachstehenden Gleichung bilden:

$$\frac{dx}{dt} = K(C_{\text{Anion}} - x) (C_{\text{Alkylhaloid}} - x) \quad (7).$$

Wenn das Salz der tautomeren Verbindung nur in einer Form existiert, oder wenn von den verschiedenen Formen nur eine, z. B. das *O*-Salz  $—N=C(O\text{Na})—$ , direkt den *O*-Äther  $x'$  liefert, der dann seinerseits sich freiwillig oder auch katalytisch in den isomeren *N*-Äther  $x$  umlagert, so müssen in Bezug auf die relativen Mengen,

<sup>1)</sup> Bogert und Seil, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 517. — In dieser Abhandlung findet sich auch eine vortreffliche Übersicht über die bereits vorliegende Literatur.

<sup>2)</sup> Knorr, diese Berichte **30**, 929 [1897]. Ann. d. Chem. **236**, 106; **293**, 1.

<sup>3)</sup> Haitinger und Lieben, Monatsh. f. Chem. **6**, 322.

<sup>4)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. **293**, 1; diese Berichte **30**, 922 [1897].

<sup>5)</sup> Knorr und Fertig, diese Berichte **30**, 937 [1897]. — Wenzel, Monatsh. f. Chem. **15**, 453.

<sup>6)</sup> Acree und Shadinger, Amer. Chem. Journ. **39**, 226.

in denen der *O*-Äther  $x'$  und der *N*-Äther  $x$  entstehen, die folgenden Gleichungen Gültigkeit haben:

$$\frac{dx'}{dt} = K(C_{\text{Salz}} - x - x') (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') - K'fx, x' \quad (8).$$

Lagert sich der *O*-Äther von selbst um, so ergibt sich  $K'fx, x'$  aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K'' x' \quad (9).$$

Lagert sich der *O*-Äther dagegen katalytisch unter dem Einfluß des Alkylhaloids um, so berechnet sich  $K'fx, x'$  aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K''' x' (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') \quad (10).$$

Vollzieht sich die Umlagerung des *O*-Äthers zum Teil spontan, zum Teil katalytisch unter dem Einfluß des Alkylhaloids, so findet man  $K'fx, x'$  aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = K'' x' + K''' x' (C_{\text{Alkylhaloid}} - x - x') \quad (11).$$

Das Verhältnis  $x : x'$  muß sich demnach je nach dem Wert für  $t$  ändern.

Die Untersuchung des gesamten Problems in diesem und den oben erwähnten Fällen wird gleichzeitig mit ähnlichen katalytischen Reaktionen im hiesigen Institut durchgeführt.

Zu der Überzeugung, daß die unter IV. mitgeteilte Hypothese, wie sie in den graphischen Gleichungen auf S. 3201 zum Ausdruck kommt, die Umsetzung derartiger tautomerer Salze mit Alkylhaloiden recht gut wiedergibt, wurde Verfasser durch die folgenden Tatsachen geführt: Von Shadinger und Acree<sup>1)</sup> ist nachgewiesen worden, daß die Alkylhaloide (und auch die Säurechloride) wahrscheinlich in molekularer Form mit den Anionen reagieren dürften. Das Alkylhaloid scheint in nennenswertem Betrage 1. — entgegen der Annahme von Lobry de Bruyn und Steger<sup>2)</sup> — weder durch intermediäre Dissoziation in Alkyl- und Halogenionen, 2. weder durch eine Vereinigung mit den Kationen unter Bildung eines komplexen Kations  $C_2H_5JMe^+$ , das sich dann, gemäß der Ansicht von Euler<sup>3)</sup>, mit dem Anion umsetzt, noch 3. durch eine voraufgehende Dissoziation in Halogenwasserstoff und einen undissoziierten Alkyl- oder Alkylidenrest:



(Nefsche Theorie<sup>4)</sup>) zu wirken.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **39**, 237—248.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 311.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **39**, 2726 [1906].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **298**, 202; **309**, 126; **310**, 316; **318**, 1, 137; **335**, 191; **357**, 214.

Unsere quantitativen Versuche, wie auch die Ergebnisse von Hantzsch und Caldwell<sup>1)</sup>, sowie Scholl und Steinkopf<sup>2)</sup> stehen mit dem Gedanken in bestem Einklang (ohne allerdings dessen Richtigkeit mit aller Strenge zu beweisen), daß die von uns benutzten Alkyljodide sich mit dem Anion in einer umkehrbaren oder auch nicht umkehrbaren Reaktion vereinigen, wie dies Acree und Shadinger<sup>3)</sup> bereits ausführlich diskutiert haben, und bilden so ein komplexes Anion, welches sich dann entweder in den Ester und ein Halogenion spaltet, oder aber mit dem Kation reagiert und auf diesem Wege das gleiche Endprodukt liefert. In einigen Fällen mag das komplexe Anion, wie dies durch die Versuche von Scholl und Steinkopf nachgewiesen worden ist, sich nur sehr langsam zersetzen; wir haben eine Untersuchung dieses Problems in quantitativer Hinsicht von verschiedenen Seiten her in Angriff genommen und bitten die Herren Fachgenossen, uns die Bearbeitung dieses Gebiets für einige Zeit überlassen zu wollen. Prof. Scholl hat uns freundlichst gestattet, mit seinen Verbindungen zu experimentieren, und wir studieren jetzt die katalytische Zersetzung von Alkylhaloiden in Olefine, Alkohole usw. in wäßrigen und alkoholischen Lösungen in Gegenwart von Säuren, Basen und Salzen.

Es ist nun die Frage zu beantworten, ob die molekularen Formen der Salze oder aber die Anionen mit einander im Gleichgewicht stehen. Der Betrag, bis zu welchem die verschiedenen Salze einer tautomeren Säure alkyliert werden, ist eine Funktion ihres Dissoziationsgrades, wenn sie in äquivalenten Mengen angewendet werden. Bei den Urazolen werden nur die Anionen in einem mit den zurzeit zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln meßbaren Umfange alkyliert, wobei jedoch die Möglichkeit nicht von der Hand gewiesen werden soll, daß spätere Untersuchungen den Beweis dafür erbringen können, daß auch undissoziierte Salze und Säuren in gewissem Umfange alkylierbar sind.

Wenn nun aber nur die Anionen mit einander im Gleichgewicht stehen, so müssen wir bei jedem beliebigen Salz annähernd das gleiche Verhältnis zwischen *N*- und *O*-Äther finden, falls nicht etwa die Kationen, Anionen, undissoziierten Salze usw., oder auch die Tatsache, daß die Lösungen verschiedene Zusammensetzung haben, dieses Verhältnis auf katalytischem Wege verändern. Nun scheint aber die Feststellung, daß sich je nach der Art des benutzten Salzes für das Verhältnis des *N*-Äthers zum *O*-Äther ein anderer

---

1) Diese Berichte **39**, 2472 [1906].

2) Diese Berichte **39**, 4393 [1906].

3) Amer. Chem. Journ. **39**, 244; vergl. auch Acree und Johnson, *ibid.* **38**, 262.

Wert ergibt, und daß ferner ein Zusatz von Natrium- usw. -jodid zu Lösungen von Äthyljodid und Natrium- usw. -urazol eine katalytische Änderung in diesem Verhältnis nicht zur Folge hat, einen Beweis dafür zu erbringen, daß der Gleichgewichtszustand zwischen den molekularen Formen der Salze und nicht zwischen den Anionen besteht. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dem von Dimroth<sup>1)</sup> beim 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäuremethylester und dessen Homologen erhaltenen Resultat, daß bei den genannten Verbindungen der Gleichgewichtszustand zwischen den molekularen Enol- und Ketoformen, nicht aber zwischen den Anionen anzunehmen ist, und daß sich die Lage des Gleichgewichtspunktes je nach der Natur der substituierenden Gruppen verschiebt. Wenn sich in künftigen Arbeiten ein bestimmter Fall nachweisen lassen sollte, in welchem das Verhältnis der *N*-Äther zu den *O*-Äthern trotz der Verschiedenheit der benutzten Salze sich in keinem stärkerem Maße ändert, als dies durch die Salzkatalyse bedingt wird, dann wäre hierdurch der Beweis dafür erbracht, daß Lapworth<sup>2)</sup>, Wislicenus<sup>3)</sup>, Nef<sup>4)</sup>, Knorr<sup>5)</sup> und andere, welche ein Oszillationsgleichgewicht zwischen Ionen oder Valenzen annehmen, mit dieser Auffassung im Recht sind. Zur definitiven Klarstellung dieser wichtigen Frage dürften jedoch noch zahlreiche experimentelle Arbeiten notwendig sein.

Die Theorie, daß zwei Salze in molekularem Gleichgewicht zu einander stehen, ermöglicht die Voraussage, daß bei Anwendung derselben Alkylhaloide verschiedene Salze, da sie ungleiche, substituierende Gruppen enthalten, auch verschiedene Werte für  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ , und weiterhin dem entsprechende auch verschiedene Werte für das Verhältnis *N*-Äther zu *O*-Äther ergeben werden, wie dies auch tatsächlich experimentell festgestellt worden ist. Äthyljodid lieferte mit den Natrium-, Kalium-, Barium- und Zinksalzen des 1-Phenyl-4-methyl-urazols in einer 0.3-n. Lösung in 40-proz. Alkohol bei 60° die Geschwindigkeitskonstanten 0.42, 0.36, 0.28 und 0.05. Das Natriumsalz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols ergab mit Methyljodid

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **335**, 1; **338**, 143.

<sup>2)</sup> Lapworth und Hahn, Journ. Chem. Soc. **81**, 1512; **85**, 48; **93**, 30; Proc. Chem. Soc. **19**, 190.

<sup>3)</sup> »Tautomerie«, Ahrens'sche Samml. **2**, 187; Ann. d. Chem. **291**, 147; **312**, 34.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **309**, 157; Nef und Higley, Amer. Chem. Journ. **37**, 296 und Fußnote.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **293**, 38.

in 0.3-n. Lösung in 40-proz. Alkohol ungefähr 98 % *N*-Äther und 2 % *O*-Äther, während aus dem Silbersalz<sup>1)</sup> je 50 % *N*- und *O*-Äther gewonnen wurden. Dasselbe Natriumsalz bildete unter den gleichen Bedingungen mit Äthyljodid 93 % *N*-Äther und 7 % *O*-Äther, während aus dem Silbersalz und Äthyljodid 10 % *N*-Äther und 90 % *O*-Äther entstanden. Auch bei anderen Salzen konnten ähnliche Unterschiede festgestellt werden. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials dürfte die Annahme berechtigt sein, daß im allgemeinen der Prozentgehalt an *O*-Salz mit dem negativen Charakter des Metalls zunimmt; hieraus ergibt sich dann die prozentual größere Menge von *O*-Äther aus den Salzen der Schwermetalle.

Die Tatsache, daß sich für das Verhältnis *N*-Äther zu *O*-Äther bei den Kalium- und Silbersalzen des 1-Phenyl-4-methyl-urazols unter Anwendung von Äthyljodid bei 22°, 60° und 90°, sowie bei den Natrium- und Silbersalzen unter Anwendung von Allyljodid bei 0°, 30° und 60° konstante Werte ergaben, beweist, daß sich das Verhältnis zwischen den molekularen Formen bei wechselnder Temperatur nicht in merklichem Grade ändert. Auch Dimroth hat festgestellt, daß eine Veränderung der Temperatur bei dem analogen Fall des 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäuremethylesters keinen Wechsel im Verhältnis der Keto- zu den Enolformen zur Folge hat. Der negative Temperaturkoeffizient für die Dissoziation der beiden tautomeren Salze ist, wie bereits Jones und West<sup>2)</sup>, wie auch Noyes und Coolidge<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, nur sehr klein und außerdem bei allen Salzen nahezu der gleiche. Die beiden analogen Alkylierungsreaktionen sollten demnach, wie sie sie dies anscheinend auch tun, annähernd den gleichen Temperaturkoeffizienten aufweisen. Wenn in einem bestimmten Fall sich hierin eine Abweichung zeigt, so wird diese völlig genau durch eine entsprechende Veränderung im Werte für  $K_3$  kompensiert.

Die von uns unter IV. aufgestellte Theorie sagt beim Wechsel des Lösungsmittels die Möglichkeit voraus, daß sich auch das Verhältnis des *N*-Äthers zum *O*-Äther verändern wird. Nun wurden für das Verhältnis *N*- zu *O*-Äther bei

<sup>1)</sup> Die rasche Alkylierung der unlöslichen Silber- (oder auch anderer) Salze könnte in gewissen Fällen durch eine in bestimmtem Umfange anzunehmende Adsorption des Alkylhaloids an das feste Salz bedingt sein, der dann ein schneller Zerfall der Doppelverbindung Salz-Alkylhaloid folgt. Vergl. z. B. Hantzsch und Caldwell, diese Berichte **39**, 2472 [1906].

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. **34**, 357.

<sup>3)</sup> Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 323; Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 134.

dem Silbersalz mit Äthyljodid bei 60° in ätherischer Lösung 35:65, in 40-proz. Alkohol dagegen 40:60, in absolutem Alkohol 33:67, in Aceton 39.5:60.5 und in Wasser 37:63 gefunden. Die Schwankungen in diesen Zahlen müssen entweder auf eine Änderung der relativen Reaktionsfähigkeiten der beiden Anionen gegenüber dem Äthyljodid oder aber darauf zurückgeführt werden, daß der Wert für  $K_3$  je nach der Art des Lösungsmittels ein anderer wird. Daß die Änderungen der ersten Art erheblicher sein werden, ist sehr unwahrscheinlich; daß aber der Wert für  $K_3$  schwanken kann und dies auch wahrscheinlich tun wird, ist bereits durch die Untersuchung von Dimroth nahezu zur Gewißheit geworden, in welcher mitgeteilt wurde, daß beim 1-Phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol-4-carbonsäuremethylester das Verhältnis der molekularen Enol- zu den Ketoformen in Wasser 1:14, in Methylalkohol 1:150 und in Äthylalkohol 1:300 ist. Wie weit Schwankungen dieser Art nachweisbar sein werden, wird selbstverständlich in hohem Maße von der Natur der tautomeren Verbindungen abhängen. Bei der Einwirkung des Diazomethans auf 1-Phenyl-2-methyl-urazol sind, wie Sidney Nirdlinger ermittelt hat, diese Schwankungen im Verhältnis des *N*-Äthers zum *O*-Äther auch bei Anwendung recht verschiedenartiger Lösungsmittel allerdings ziemlich geringfügig; im allgemeinen hat jedoch die aus der unter IV. aufgestellten Hypothese abgeleitete Forderung, daß sich das Verhältnis der beiden Salze und demgemäß auch der beiden Ester je nach der Art des Lösungsmittels ändern wird, der Prüfung durch das Experiment Stand gehalten. In den meisten Fällen dürften sich bei geschickter Auswahl der Lösungsmittel und der anderen Versuchsbedingungen auch die beiden Formen der Salze isolieren lassen. So hat Hantzsch augenscheinlich zwei isomere Salze der Cyanursäure in Händen gehabt, während Wislicenus isomere Kupfer- und Natriumsalze des Formyl-phenyl-essigesters und Busch isomere Salze von 1.4-Dialkyl-5-thiourazolen beschrieb.

Unsere Theorie sagt nun in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Remsen, Hillyer<sup>1)</sup> und Lengfield<sup>2)</sup>, sowie mit den schon weiter oben zitierten Arbeiten voraus, daß ungleiche Alkylhaloide auch verschiedene Reaktionskoeffizienten  $K_{r, \text{alk}}$  und  $K'_{r, \text{alk}}$  haben werden, und daß sich das Verhältnis des *N*-Äthers zum *O*-Äther ändern wird, wenn man auf dasselbe Salz verschiedene Alkylhaloide zur Einwirkung bringt. Diese Schlußfolgerung konnte ebenfalls experimentell als zutreffend erwiesen werden: Das Natriumsalz des 1-Phenyl-4-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 8, 251.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 11, 40.

methyl-urazols lieferte mit Methyl-, Äthyl- und Propyljodid in einer 0.3-norm. Lösung in 40-prozentigem Alkohol bei 60° die Geschwindigkeitskonstanten 2.20, 0.42 und 0.09. Während eine 0.3-norm. Lösung des Kaliumsalzes in 40-prozentigem Alkohol, welche die äquimolekulare Menge Äthyljodid enthielt, bei 60° innerhalb 1 Stunde sich zu 26.5% umsetzte und hierbei ein zu 93% aus dem *N*-Äther bestehendes Gemisch ergab, wurde mit dem Kaliumsalz und Äthylbromid unter genau den gleichen Bedingungen eine Umsetzung von 22.5% erzielt, und das Produkt bestand etwa zu 90% aus dem *N*-Äther. Das Silbersalz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols reagierte mit Methyljodid sehr schnell und bildete hierbei je 50% *N*- und *O*-Äther; mit Äthyljodid vollzog sich die Umsetzung dagegen nur langsam, und im Produkt waren neben 90% *O*-Äther nur 10% *N*-Äther nachweisbar. Auch bei anderen Salzen und Alkylhaloiden traten ähnliche Unterschiede zutage.

Eine weitere Folgerung aus unserer Theorie besteht darin, daß bei einer Veränderung in der Konzentration der mit einander reagierenden Stoffe keine wesentliche Verschiebung in dem Verhältnis des *N*- zum *O*-Äther eintreten darf. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß die *N*- und die *O*-Salze ähnliche Dissoziationskonstanten haben werden, und daß demgemäß selbst wesentliche Abweichungen in der Konzentration dieser Salze das Verhältnis der beiden Anionen zu einander nicht merklich beeinflussen werden. Diese Voraussage ließ sich experimentell durch die Feststellung realisieren, daß das Natriumsalz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols mit Äthyljodid in 0.3-, 0.15-, 0.1- und 0.075-norm. Lösung in 40-prozentigem Alkohol bei 60° das konstante Verhältnis von 94% *N*-Äther : 6% *O*-Äther ergab. Bei Anwendung von Allyljodid und dem gleichen Natriumsalz (ebenfalls in 40-prozentigem Alkohol bei 60°) war, obwohl die Konzentrationen zwischen 0.3-, 0.15- und 0.075-norm. variiert wurden, das Verhältnis von *N*- : *O*-Äther = 98 : 2. Durch diese Tatsachen ist der Nachweis erbracht, daß die sämtlichen unter III. diskutierten Hypothesen, bei welchen intermediäre Additionsprodukte eine Rolle spielen, nicht stichhaltig sind.

Unsere Theorie läßt des weiteren voraussehen, daß ein Zufügen von Kaliumjodid oder ähnlichen Stoffen zu einer reagierenden Lösung von Kalium-1-Phenyl-4-methyl-urazol und Äthyljodid die Ionisation der beiden tautomeren Salze praktisch in gleichem Maße unterdrücken muß, und daß demgemäß die Geschwindigkeit der Bildung der beiden Äther in entsprechendem Maße verringert werden wird, ohne daß eine merkliche Verschiebung in dem Verhältnis

des *N*-Äthers zum *O*-Äther eintritt. Auch dies trifft unter der Voraussetzung zu, daß durch das betreffende Salz keine spezielle katalytische Beeinflussung der beiden Reaktionen ausgeübt wird, die zur Bildung des *N*- bzw. *O*-Äthers führen. Diese Schlußfolgerung ergibt sich ohne weiteres aus Arrhenius' Theorie der isohydrischen Lösungen<sup>1)</sup>; sie wurde experimentell durch die Beobachtung sichergestellt, daß der Zusatz von Salzen in keinem Fall das Verhältnis des *N*-Äthers zum *O*-Äther veränderte. Im allgemeinen trat jedoch durch das Zugeben von Salzen eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, und nur das Natriumjodid scheint einen in ausgesprochen positivem Sinne wirkenden Katalysator darzustellen, der die beiden analogen Reaktionen in praktisch gleichem Maße katalytisch beschleunigt. Auch diese Beobachtungen sprechen gegen Michaels' Additionshypothese und die anderen, unter III skizzierten Theorien, die mit ihr verwandt sind.

Unsere Untersuchungen über die Reaktionen zwischen Quecksilbersalzen und Alkylhaloiden dürfen auch aus dem Grunde ein gewisses Interesse beanspruchen, weil sie als die ersten ihrer Art einiges Licht auf die Konstitution dieser Quecksilberverbindungen werfen, denn die früheren Arbeiten von Hantzsch<sup>2)</sup>, Ley<sup>3)</sup>, Auld<sup>4)</sup>, Pesci<sup>5)</sup>, Dimroth<sup>6)</sup> und anderen über organische Quecksilbersalze haben augenscheinlich zu einander widersprechenden Resultaten geführt. Ley<sup>7)</sup> ist zu der Schlußfolgerung gekommen, daß alle Quecksilbersalze von Amidon *N*-Derivate sind. Seine Beweisführung scheint sich hierbei hauptsächlich auf die Tatsache zu stützen, daß diese Metallverbindungen sehr wenig reaktionsfähig sind und mit Kaliumhydroxyd, Kaliumjodid und anderen Stoffen keine Niederschläge geben, während sie allerdings sämtlich von Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Auch Auld ist bei seiner in Gemeinschaft mit Hantzsch ausgeführten Untersuchung zu der Schlußfolgerung gelangt, daß die Quecksilbersalze von Verbindungen, in welchen eine CONH-Gruppe vorkommt (mit Ausnahme der Dimethyl-violursäure), das Quecksilber an Stickstoff gebunden enthalten.

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **2**, 284; **31**, 197.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2717 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **32**, 1357 [1899]; **33**, 1010 [1900]; **35**, 1309 [1902].

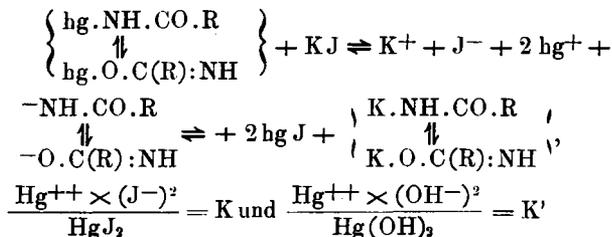
<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. **91**, 1045.

<sup>5)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **15**, 208; **17**, 276; **21**, 361. — Gazz. chim. Ital. **24**, 449; **28**, 436; **32**, 277.

<sup>6)</sup> Diese Berichte **32**, 758 [1899]; **35**, 2032, 2853 [1902].

<sup>7)</sup> Ley und Schäfer, diese Berichte **35**, 1316 [1902]; **39**, 1259 [1906].

Das von Ley, Auld und Hantzsch gesammelte Material und auch die von den Genannten hierbei benutzten Methoden reichen jedoch, unserer Ansicht nach, zweifellos nicht zu einer Entscheidung darüber aus, ob in den betreffenden Quecksilberverbindungen das Metall am Stickstoff oder aber am Sauerstoff haftet. Denn die Tatsache, daß ein solches Quecksilbersalz mit Alkalihydroxyden oder -jodiden keinen Niederschlag gibt, beweist doch nur, daß das betreffende Salz nicht genügend  $\text{Hg}^+$ -Ionen bildet, um das von den Gleichungen:



geforderte Löslichkeitsprodukt zu erreichen. Mit anderen Worten: Es fehlt an hinreichenden Mengen von  $\text{Hg}^+$ -Ionen, mit welchen sich die Lösungen an Quecksilberjodid, -oxyd oder -hydroxyd sättigen könnten. Dagegen genügen die Mengen der  $\text{Hg}^+$ -Ionen zur Bildung des Löslichkeitsproduktes des Quecksilbersulfids, wenn man Schwefelwasserstoff hinzugibt.

Unsere Theorie berechtigt nun zu der Erwartung, daß ganz allgemein die *N*- und *O*-Quecksilbersalze mit einander im Gleichgewicht stehen, und daß diese Quecksilbersalze dann sowohl *N*- als auch *O*-Äther liefern werden; wie aus den Tabellen am Schlusse des experimentellen Teiles ersichtlich ist, hat sich diese Voraussage dann auch tatsächlich durch den Versuch bestätigen lassen. Immerhin erscheint die Sammlung noch weiteren Materials notwendig, und wir betrachten unsere Versuche mit den Quecksilberderivaten demgemäß auch noch nicht als abgeschlossen. Im besonderen muß man hierbei im Auge behalten, daß die Quecksilberverbindungen, in welchen das Metall an Stickstoff gebunden ist, im allgemeinen ziemlich starke Basen sind; sie werden dementsprechend das Alkylhaloid zunächst addieren, dann Quecksilberhaloid abspalten und auf diesem Wege *N*-Äther bilden, genau wie dies nach Dimroth und Pesci die Amine und Mercuramine tun.

Über die Reaktionen tautomerer Säuren und Basen.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir bereits den Nachweis führen können, daß, wenn eine tautomere Säure in zwei oder auch mehr

<sup>1)</sup> Acree, Amer. Chem. Journ. **38**, 1; Acree und Shadinger, Amer. Chem. Journ. **39**, 124; Shadinger, Dissertat. (Johns Hopkins Univers., 1907).

ionisierten Keto- und Enolformen existiert, die in molekularem Zustande mit einander im Gleichgewicht stehen, die Affinitätskonstante durch die folgende Gleichung wiedergegeben wird:

$$\frac{C_H \times (C_{\text{Enol-I}} + C'_{\text{Enol-I usw.}} + C_{\text{Keto-I}} + C'_{\text{Keto-I . . .}})}{(C_{\text{Enol}} + C'_{\text{Enol usw.}} + C_{\text{Keto}} + C'_{\text{Keto . . .}})} = K,$$

in welcher  $C_H$ ,  $C_{\text{Enol-I}}$ ,  $C_{\text{Keto-I}}$ ,  $C_{\text{Enol}}$ ,  $C_{\text{Keto}}$  usw. die Konzentrationen der Wasserstoff-Ionen, der Enol- und Keto-Anionen bzw. der undissoziierten Enol- und Keto-Säure bedeuten. Wir haben nunmehr die Reaktionen zwischen den tautomeren Säuren und Alkylhaloiden, Diazomethan, -äthan, -propan, -butan, -propylen usw. etwas weiter verfolgt und sind hierbei zu dem Ergebnis gekommen, daß in der Urazolreihe nur die Anionen der Säuren mit den Alkylhaloiden zu reagieren scheinen. Wir halten es dabei für möglich, daß diese Anionen sich mit dem komplexen Kation  $\text{CH}_2:\text{N}_2.\text{H}^+$  umsetzen, welches sich durch Vereinigung des Diazomethans usw. mit dem Wasserstoffion bilden kann; die sich hierbei darbietenden Möglichkeiten sollen in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

Im besonderen wollen wir solche Fälle untersuchen, in welchen keine Umlagerung der Alkylierungsprodukte eintreten kann; wir werden uns demgemäß beschäftigen:

1. mit Reaktionen solcher tautomeren Säuren, bei welchen sich der Gleichgewichtspunkt zwischen den beiden Formen praktisch momentan einstellt, und die a) mit Substanzen wie Diazomethan nahezu sofort, b) mit Alkylhaloiden usw. aber nur langsam reagieren;

2. mit Reaktionen solcher tautomeren Säuren, bei welchen sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Formen nur langsam einstellt, und die a) mit Diazomethan usw. momentan, b) mit Alkylhaloiden aber wiederum nur langsam reagieren. Gleichzeitig sollen unter 1. und 2. auch solche Beispiele untersucht werden, bei welchen sich der *O*-Äther in den *N*-Äther umlagert, bzw. beide Äther in einander oder auch in andere Produkte übergehen. Weiterhin soll die Arbeit dann in den gleichen Richtungen auf tautomere Basen ausgedehnt werden.

Die für die Salze entwickelten Gleichungen lassen sich nach Vornahme von einigen notwendigen Änderungen auch auf die Reaktionen der tautomeren Säuren übertragen.

### Experimentelles.

Bei allen nachstehend beschriebenen Versuchen wurden, falls nichts anderes bemerkt ist, die Lösungen der Urazolsalze — und zwar im allgemeinen Salze des 1-Phenyl-4-methyls-urazols — auf der Basis des Normalgewichts hergestellt; die Konzentration des Alkylhaloids wurde dagegen auf der Basis des Normalvolumens hergestellt

unter der Voraussetzung, daß der entstehende Äther als Lösungsmittel wirken würde. Nach den Untersuchungen von Morse und Frazer<sup>1)</sup>, sowie ihren Mitarbeitern hätten beide Lösungen allerdings wahrscheinlich auf der Basis des Normalgewichts hergestellt werden sollen. Die Benutzung des Normalgewichts als Basis wäre übrigens auch auf Grund der Anschauungen und Versuche von Raoult vorzuziehen, da nach der von letzterem aufgestellten Formel die Reaktionsgeschwindigkeit direkt thermodynamisch abhängig ist vom osmotischen Druck. Lewis<sup>2)</sup> hat kürzlich nachgewiesen, daß Raoults Formel für die Berechnung des osmotischen Druckes besser mit den tatsächlichen Messungen (direkt und indirekt) stimmt als die Formel von Morse und Frazer.

Die benutzte Salzmenge genügte, um die Lösung 0.3-gewichtsnormal zu machen; sie wurde in 3 ccm Wasser und 2 ccm einer alkoholischen Alkylhaloidlösung angenommen. Letztere Lösung enthielt im allgemeinen die der angewandten Salzmenge entsprechende Menge Alkylhaloid, welche die gesamte, das Salz, Alkylhaloid, Alkohol und Wasser enthaltende Lösung in Bezug auf das Alkylhaloid annähernd 0.3-volumnormal machte, in einigen Fällen aber auch ein Multiplum dieses Betrages. Wenn behufs Unterdrückung der Ionisation von Urazolsalzen Haloidsalze hinzugefügt wurden, so wurden deren Mengen ebenfalls, wenn nichts anderes bemerkt ist, auf der Basis des Normalgewichts berechnet. Die Umsetzungen wurden durchgängig in kleinen zugschmolzenen Röhren ausgeführt, die einen Fassungsraum von 6—7 ccm hatten und beiderseitig zu einer capillaren Spitze ausgezogen waren. Nach Ablauf der für die Reaktion bestimmten Zeit wurden die Röhren rasch in Eiswasser abgekühlt, ihr Inhalt in einen 100-ccm-Scheidetrichter übergeführt und die Lösung dann mit ungefähr 60 ccm Wasser verdünnt. Falls unlösliche Salze vorhanden waren, wurden diese zunächst durch Filtration entfernt; die Äther wurden aus den unlöslichen Silber- usw. Salzen auf dem Filter mittels kleiner Mengen Chloroform extrahiert, die man dann in die Hauptlösung einfließen ließ. Falls freie Halogenwasserstoffsäuren vorhanden waren, wurden diese unter Zusatz von Methylorange mit 0.1-n. Kalilauge titriert; freies Urazol wurde durch Titration bei Gegenwart von Phenolphthalein bestimmt. Der Inhalt des Scheidetrichters wurde hierauf deutlich alkalisch gemacht und 4—5 Mal mit 5 ccm Chloroform extrahiert. Jede einzelne dieser kleinen Quantitäten Chloroform wurde zur vollständigen Entfernung des Alkohols mit ungefähr 60 ccm

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **26**, 80; **28**, 1; **29**, 173; **32**, 93; **34**, 1; **36**, 1, 39; **37**, 324, 425, 558.

<sup>2)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 668.

schwach alkalisch gemachten Wassers gründlich durchgeschüttelt. Die Chloroform-Extrakte wurden bei ungefähr 50° in kleinen gewogenen Schalen eingedampft, welche letztere dann solange in den Vakuum-exsiccator gestellt wurden, bis sie konstantes Gewicht angenommen hatten. Das so ermittelte Gesamtgewicht  $x + x'$  der Substanz setzte sich zusammen aus dem Gewicht  $x$  des *N*-Äthers und  $x'$  des *O*-Äthers. Das gesamte Produkt wurde dann aus dem Schälchen mit Hilfe von Äther, Chloroform oder Äthylbromid in ein kleines Reagensglas hinübergespült, das dem bei der Alkylierung benutzten ähnlich war, und der Äther usw. abdestilliert. Hiernach wurden 3 ccm einer gesättigten alkoholischen Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, das Röhrchen zugeschmolzen und 1 Stunde auf 100° erhitzt. Die Chlorwasserstoffsäure spaltete die *O*-Äther in Alkylchlorid und die Urazolsäure<sup>1)</sup>. Hiernach wurde der Inhalt der Röhrchen wiederum in den Scheidetrichter übergeführt, alkalisch gemacht und wie oben mit Chloroform extrahiert. Das so erhaltene Produkt ist der *N*-Äther  $x$ , und die Differenz zwischen seinem Gewicht und dem Gesamtprodukt  $x + x'$  stellt den *O*-Äther  $x'$  dar<sup>2)</sup>. Die angewandte Extraktionsmethode ist, wie wir uns nicht verhehlen können, eine ziemlich rohe, doch wollte es uns nicht gelingen, eine bessere aufzufinden. Wenn man mit größter Sorgfalt Verluste bei den verschiedenen Operationen zu vermeiden sucht, so erscheint sie innerhalb der Grenze von etwa 3% zuverlässig. Aus dem Gewicht der Äther und mit Hilfe der anderen bekannten Daten lassen sich die gesuchten Konstanten berechnen.

In den nachstehenden Tabellen ist in der Kolonne *t* (falls nichts anderes angegeben) die Dauer der Alkylierung in Stunden notiert. Die Kolonne Gesamtprodukt enthält das Gewicht  $x + x'$  von *N*- und *O*-Äther; die Kolonne Prozent *N*-Äther gibt die im Gesamtprodukt enthaltene prozentuale Menge des *N*-Äthers an; der Prozentgehalt an *O*-Äther läßt sich dann leicht aus der Differenz berechnen. AK bedeutet die Geschwindigkeit der Bildung des Gesamtprodukts,

<sup>1)</sup> Wir haben bereits im Amer. Chem. Journ. **38**, 346 angekündigt, daß wir mit einer Untersuchung über die katalytische Umwandlung dieser cyclischen *O*-Äther in die *N*-Äther, in die Urazolsäuren usw. durch Säuren, Alkylhaloide usw. beschäftigt sind. Diese Arbeiten stellen einen notwendigen Teil unserer Studien über Tautomerie dar.

<sup>2)</sup> Wir haben diese Methode der Bestimmung des *O*-Äthers angewandt, anstatt der schönen Zeiselschen, weil unsere anscheinend viel rascher zum Ziele führt, sich als genügend genau erwiesen hat, und billiger ist, da die teure Jodwasserstoffsäure vermieden wird. Wir beabsichtigen, später die beiden Methoden nochmals vergleichsweise in Bezug auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

während  $AK'N$ -Der. und  $AK''O$ -Der. die Geschwindigkeit der Bildung des  $N$ - resp.  $O$ -Äthers darstellen.  $AK$  ist aus der Gleichung  $AK = \frac{x}{t(A-x)}$  abgeleitet, in welcher  $x$  das Gesamtprodukt und  $A$  den Betrag an Gesamtäther bedeutet, der sich theoretisch aus der angewendeten Salzmenge bilden sollte. In dieser vorläufigen Mitteilung lassen wir die Beziehungen von  $K_1$  und  $K_2$ , den Dissoziationskonstanten der tautomeren Salze, zu  $K$ ,  $K'$  und  $K''$  fort. Die vollständigen Werte dieser Konstanten, ausgedrückt in Ionen-Konzentrationen, werden sich in der später folgenden ausführlicheren Abhandlung finden.

Im allgemeinen werden die Konstanten mit dem Wachsen von  $t$  dem Werte nach kleiner, besonders wenn die Alkylierung länger als 3 Stunden dauert. Dies beruht auf folgenden 4 Ursachen: 1. Das Alkylhaloid zersetzt sich per se in Halogenwasserstoff und Olefin, und die Säure macht dann eine entsprechende Menge Urazol aus dem Salz frei. Demnach müssen durch diese Nebenreaktionen die Konzentrationen sowohl des Urazolsalzes wie auch des Alkylhaloids, und mithin auch der Wert für  $AK$ , kleiner werden. 2. Das Alkylhaloid reagiert mit Wasser und Alkohol unter Bildung von Halogenwasserstoff, Alkohol und Äther; aus dem gleichen Grunde wie bei 1. muß auch bei dieser Nebenreaktion der Wert für  $AK$  kleiner werden. 3. Das Urazolsalz wird teilweise in Urazolsäure und Base gespalten, welche letztere dann mit dem Alkylhaloid reagiert. Dagegen dürfte das Alkylhaloid kaum auf die Urazolsäure einwirken, da nicht anzunehmen ist, daß diese in Gegenwart ihres Salzes merklich ionisiert sein wird<sup>1)</sup>. Auch hierdurch muß ebenso wie bei 1. und 2. der Wert für  $AK$  kleiner werden. 4. Ein Teil des Alkylhaloids ist in Dampfform in dem Luftraum oberhalb der Flüssigkeit vorhanden, ein anderer tritt mit den Salzen und Äthern zu Doppelverbindungen zusammen.

Wir sind zurzeit mit quantitativen Untersuchungen über den Umfang der unter 1—4 aufgeführten Nebenreaktionen beschäftigt und werden die erforderlichen Korrekturen für  $AK$  in der späteren Mitteilung berücksichtigen.

Durch diese Korrekturen nähern sich die bei längerer Reaktionsdauer gefundenen Konstanten weit mehr den bei kürzerer Umsetzungszeit festgestellten Werten. In den Tabellen V, VI und VII hat Dr. Johnson Korrekturen für  $AK$  in später zu besprechender Weise angebracht; ein Blick auf diese Tabellen zeigt, daß die Werte für  $AK$  korrig. weit stärker angenähert konstant sind, als die für  $AK$  nicht korrig. Die in den Tabellen angeführten Werte für  $AK$  sind

<sup>1)</sup> Vergl. Tabelle I und VII.

indessen genügend genau, um die Richtigkeit unserer Auffassung des Reaktionsverlaufs ganz außer Frage zu stellen.

Bei den Versuchen mit den unlöslichen Silber-, Quecksilber- usw. Salzen konnten für K weder aus der bimolekularen, noch aus der monomolekularen Gleichung genügend übereinstimmende Werte berechnet werden; wir haben in diesen Fällen unsere sämtlichen für K gefundenen Zahlen fortgelassen.

Neben der oben geschilderten analytischen Methode haben wir auch noch andere Verfahren angewendet, die eine Bestimmung der in Metallhaloid verwandelten Menge des Äthyljodids usw., bzw. die Ermittlung des unverändert gebliebenen Urazolsalzes durch ein passendes titrimetrisches Verfahren einschließen. Diese Methoden arbeiten, wie wir später darlegen werden, in gewissen Fällen ganz ausgezeichnet.

Tabelle I.

1-Phenyl-4-methyl-urazol<sup>1)</sup> und 1 Mol. Alkylhaloid in 5 ccm 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Wasserfreie Säure	Alkylhaloid	Gesamtprodukt	AK
72	0.287	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	0.0032	0.0015
41	0.287	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J	0.0038	0.0030

Zwischen den Werten der Affinitätskonstante und denen von AK beim 1-Phenyl-4-methyl-urazol und 1-Phenyl-3-thiourazol (vergl. Tab. XXXII) herrscht eine ausgezeichnete Übereinstimmung.

Tabelle II.

0.3-volumnorm. K-Salz + 0.3-volumnorm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J bei 22° (Brunel).

t Stdn.	Gesamtprodukt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
5.2	0.1665	93.4	0.197	0.184	0.013
5.2	0.1665	96.1	0.197	0.189	0.008

<sup>1)</sup> Es ist früher (vergl. Amer. Chem. Journ. 38, 1, 346) nachgewiesen worden, daß die Urazole zu den amphoterer Verbindungen gehören. Einige Anionen, die an der Reaktion zwischen der Säure und dem Alkylhaloid teilnehmen, mögen deshalb von einer auto- oder isomeren Salzbildung herkommen. Wir sind zwar der Ansicht, daß die betreffende Salzmenge nur sehr klein ist, werden aber versuchen, sie experimentell zu bestimmen.

Tabelle III.

0.3-volumnorm. K-Salz + 0.3-volumnorm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J bei 60° Brunel).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
0.5	0.0545	89.9	0.397	0.357	0.040
1	0.1045	89.5	0.465	0.416	0.049
2	0.158	91.1	0.465	0.424	0.041
4	0.207	87.7	0.423	0.371	0.052

Tabelle IV.

0.3-volumnorm. K-Salz + 0.3-volumnorm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J bei 90° (Brunel).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
0.072	0.0725	88.3	3.95	3.49	0.46
0.5	0.1945	91.5	2.89	2.64	0.25
15	0.262	89.5	(0.261)	(0.234)	(0.027)

Tabelle V.

0.3-n. K-Salz + 0.3-volumnorm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat	AK korrig.
1	0.0873	93.0	0.361	0.336	0.025	0.365
2	0.1362	93.4	0.353	0.330	0.023	0.355
4	0.1806	94.3	0.304	0.287	0.017	0.326

Tabelle VI.

0.3-n. K-Salz + 0.3-volumnorm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J + 0.3-n. KJ bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Mol. KJ	Gesamt- produkt	N-Deriv. %	AK	AK' N-Deriv.	AK'' O-Deriv.	AK korrig.
0.5	1	0.0427	90.6	0.298	0.261	0.037	0.301
1	1	0.0786	93.0	0.314	0.292	0.022	0.320
2	1	0.1318	93.7	0.334	0.313	0.021	0.348
4	1	0.1741	90.5	0.281	0.254	0.027	0.298
8	1	0.188	93.3	0.166	0.155	0.011	(0.182)
2	2	0.1264	92.9	0.311	0.290	0.021	0.321
2	3	0.1161	93.5	0.272	0.254	0.018	0.281

Tabelle VII.

0.3-n. Na-Salz + 0.3-volunnorm.  $C_2H_5J$  + 1-Phenyl-4-methyl-urazol  
in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdn.	wasserfr. Säure	Gesamt- produkt	N-Äther %	AK	AK' N-Deriv.	AK'' O-Deriv.	AK korrig.
1	0.0	0.0963	91.3	0.414	0.378	0.036	0.425
2	0.0	0.147	92.6	0.404	0.374	0.030	0.419
2	0.0	0.1508	92.8	0.423	0.393	0.030	0.439
4	0.0	0.1966	93.5	0.371	0.347	0.024	0.405
2	0.020	0.1528	93.0	0.433	0.403	0.030	0.454
2	0.040	0.1505	93.2	0.420	0.391	0.029	0.441
2	0.080	0.1514	92.9	0.420	0.390	0.030	0.466
2	0.300	0.1517	93.3	0.427	0.398	0.029	0.472
4	0.150	0.196	92.9	0.368	0.342	0.026	0.419

Tabelle VIII.

0.3-n. Na-Salz + 0.3-volunnorm.  $C_2H_5J$  + 0.3-n. (1 Mol.) NaJ bei 60°  
(Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
1	0.0846	94.6	0.346	0.327	0.019
2	0.1321	92.1	0.336	0.309	0.027
4	0.1815	93.6	0.304	0.286	0.018
6	0.2132	93.8	0.321	0.301	0.020

Die Werte für AK sind in dieser Tabelle wahrscheinlich etwas zu niedrig, da das angewendete 1-Phenyl-4-methyl-urazol Verunreinigungen enthalten haben dürfte.

Tabelle IX.

0.3-n. Na-Salz + 0.3-volunnorm.  $CH_3J$  bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
0.25	0.110	99.5	2.22	2.21	0.01
0.5	0.1626	96.5	2.23	2.15	0.08
1	0.2093	97.6	2.12	2.07	0.05
3	0.2643	(93.0)	2.01	1.87	0.14

Tabelle X.

0.3-n. Na-Salz + 0.3-volumnorm. Allyljodid (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	Temp. °	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
2	0.0262	98.5	0	0.041	0.040	0.001
24	0.1591	98.0	0	0.035	0.034	0.001
0.033	(0.020)	(91.5)	30	0.185	1.69	0.16
0.25	0.1105	97.9	30	0.187	1.83	0.04
0.25	0.2609	99.2	60	12.18	12.08	0.10
0.16	0.2362	98.7	100	13.32	13.15	0.17
0.25	0.2635	95.3	100	12.61	12.02	0.59

Tabelle XI.

Wechsel der Konzentration.

0.0015 Mol. Na-Salz + 0.0015 Mol. Allyljodid bei 60° (Johnson).

Solvens 40-proz. Alkohol ccm	t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
10	0.25	0.2577	97.7	10.6	10.4	0.20
20	0.25	0.2279	97.9	7.88	7.71	0.17
20	0.083	0.1838	99.1	12.2	12.09	0.11
20	0.166	0.216	96.7	9.89	9.56	0.33
20	0.42	0.2437	97.6	5.61	5.48	0.13
20 + 20 Mol. NaJ	0.166	0.2096	ging verloren	9.19	—	—

Tabelle XII.

0.3-n. Na-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols + 0.3-volumnorm. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J  
in absolutem Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
95	0.2816	93.9	—	—	—
195.5	0.271	93.1	—	—	—
26	0.2598	92.9	—	—	—
2	0.1005	94.5	0.217	0.183	0.034
4	0.150	89.5	0.209	0.187	0.022
1	0.0575	90.6	0.218	0.198	0.020
4 <sup>1)</sup>	0.0890	88.9	0.093	0.083	0.010

<sup>1)</sup> Die Ionisation wurde durch Zugabe von 5 Mol.-Gew. Natriumjodid unterdrückt.

Tabelle XIII.

0.3-n. Zn-Salz + 0.3-volumnorm.  $C_2H_5J$  bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Mol. $C_2H_5J$	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
4	1	0.0533	93.2	0.0483	0.045	0.003
4	3	0.0715	ging verloren	—	—	—
4	5	0.0621	93.9	—	—	—
8	1	0.0992	92.5	0.0539	0.050	0.003
24	1	0.1467	91.8	0.033	0.030	0.003

Tabelle XIV.

0.3-n. Zn-Salz + 0.3-volumnorm.  $CH_3J$  bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
1	0.0665	95.9	0.275	0.264	0.011
2	0.1092	95.5	0.275	0.263	0.012
4	0.1548	95.4	0.252	0.240	0.012

Tabelle XV.

Ag-Salz +  $C_2H_5J$  in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

Zu diesen Versuchen wurden äquimolekulare Mengen Silbersalz und Äthyljodid benutzt.

t Stdn.	Wasserfr. Salz	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
(7)	0.7035	0.252	40.6	59.4
20	0.6354	0.266	42.0	58.0
10	0.4447	0.1522	37.2	62.8
15	0.4520	0.1367	36.5	63.5

Tabelle XVI.

0.3-n. Ag-Salz + 6 ccm 0.3-volumnorm.  $C_2H_5J$  in Äther bei 60° (Brunel).

Es wurden 2 Mol. Äthyljodid auf 1 Mol. Silbersalz angewendet.

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
0.75	0.0505	42.6	57.4
2.08	0.212	39.6	60.4
23.5	0.313	37.4	62.6
96.5	0.300	37.5	62.5

Tabelle XVII.

0.3-n. Ag-Salz + 6 ccm 0.3-volumnorm.  $C_7H_5J$  in Äther bei 90° (Brunel).  
Es wurden 2 Mol. Äthyljodid auf 1 Mol. Silbersalz angewendet.

t Stdh.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
0.126	0.080	31.3	68.7
0.126	0.0855	31.6	68.4
1.5	0.2985	36.5	63.5
1.5	0.3165	34.9	65.1

Tabelle XVIII.

0.3-n. Ag-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols + 0.3-volumnorm.  $CH_3J$   
in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdh.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
3	0.1428	49.8	50.2
7	0.1182	49.6	50.4
1	0.152	48.4	51.6
7	0.1556	49.2	50.8

Tabelle XIX.

0.3-n. Ag-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols + 0.3-volumnorm. Allyljodid  
in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdh.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	Temp. °
0.5	0.2533	78.8	60
1	0.2633	82.2	0
0.25	0.2227	78.8	30
2	0.2052	78.5	60
0.25	0.2297	89.7	100
1	0.2048	98.4	100

Tabelle XX.

0.3-n. Ag-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols + 0.3-volumnorm. *n*-Propyljodid  
in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdh.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
48	0.1755	41.1	58.9
163	0.1633	41.7	58.3

Tabelle XXI.

0.3-n. Ag-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols + 0.3-volumnorm.  $C_2H_5J$   
in absolutem Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
69	0.1061	33.1	66.9
340	0.1007	32.4	67.6

Tabelle XXII.

0.3-n. Hg-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols +  $C_2H_5J$  (Johnson).

t Stdn.	Mol. $C_2H_5J$	Gesamt- produkt	N-Derivat %	Temp. °	Solvens
18	1	0.0272	73.5	60	40-proz. Alkohol
166.25	5	0.0228	72.8	60	40 » »
27	2	0.0063	—	60	Äther
28	2	0.0206	82.0	100	40-proz. Alkohol
167	1	0.014	—	60	40 » » + 0.162 g HgO

Tabelle XXIII.

0.3-n. Hg-Salz des 1-Phenyl-4-methyl-urazols + 0.3-volumnorm. Allyljodid  
in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
1	0.0588	93.9	6.1
4	0.0444	91.6	8.4

Tabelle XXIV.

0.3-n. Na-Salz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols + 0.3-volumnorm.  $C_2H_5J$   
bei 60° (Nirdlinger).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
0.5	0.0298	(100.1)	0.199	0.199	—
1	0.0607	91.0	0.226	0.205	0.021
2	0.0848	91.0	0.174	0.158	0.016
3	0.1042	95.8	0.154	0.147	0.007
4	0.1144	—	0.133	—	—

Tabelle XXV.

0.3-n. Na-Salz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols + 0.3-volumnorm.  $\text{CH}_3\text{J}$   
bei 60° (Nirdlinger).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
1	0.1890	96.0	1.6	1.53	0.07
2	0.2399	98.3	1.8	1.77	0.03
3	0.2616	95.5	1.9	1.81	0.09
3	0.2627	—	1.9	—	—

Tabelle XXVI.

0.3-n. Ag-Salz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols + 0.3-volumnorm.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$   
bei 60° (Nirdlinger).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
10	0.0595	11.1	88.9
17.5	0.1168	11.0	89.0
23	0.1161	10.1	89.9
48	0.0960	13.3	86.7

Tabelle XXVII.

0.3-n. Ag-Salz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols + 0.3-volumnorm.  $\text{CH}_3\text{J}$   
bei 60° (Nirdlinger).

t Stdn.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	O-Derivat %
8	0.0893	51.0	49.0
17.5	0.0913	52.3	47.7
24.0	0.0877	49.5	50.5
48.0	0.0935	51.7	48.3

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate unserer Versuche mit den Thio-urazolen.  $A_1K_1$  und  $K_1$  wurden auf der Grundlage berechnet, daß A ein bestimmtes Vielfaches von 10 ccm 0.1-n. Thiosulfat ist, die für 20 ccm des Reaktionsgemisches erforderlich sind. Die Konzentrationen des Natrium-salzes (im Wasser) und Alkylhaloids (im Alkohol) sind diejenigen der Lösung, bevor sie in gleichen Volumen gemischt wurden. t ist in Minuten angegeben.

Tabelle XXVIII.

0.05-*volumnorm.* Na-Salz des 1-Phenyl-3-thiourazols + 0.05-*volumnorm.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J  
bei 25° (Shadinger).

t Min.	A	A—x	x	AK
30	4.72	3.65	1.07	0.00977
60	4.72	3.02	1.70	0.00938
180	4.72	1.795	2.925	0.00905
310	4.72	1.09	3.63	0.00922
			Mittel	0.00935
			A <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	0.00991 und K <sub>1</sub> = 0.396

Tabelle XXIX.

0.10-*volumnorm.* Na-Salz des 1-Phenyl-3-thiourazols + 0.10-*volumnorm.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J  
bei 25° (Shadinger).

t Min.	A	A—x	x	AK
35	10.95	6.81	4.14	0.0174
60	10.95	5.42	5.53	0.0170
120	10.95	3.58	7.37	0.0172
240	10.95	2.20	8.75	0.0166
			Mittel	0.0173
			A <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	0.0158 und K <sub>1</sub> = 0.316

Tabelle XXX.

0.20-*volumnorm.* Na-Salz des 1-Phenyl-3-thiourazols + 0.20-*volumnorm.* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J  
bei 25° (Shadinger).

t Min.	A	A—x	x	AK
15	18.88	12.29	6.59	0.0357
32	18.88	8.90	9.98	0.0350
60	18.88	6.00	12.88	0.0357
120	18.88	3.43	15.45	0.0375
			Mittel	0.0359
			A <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	0.0361 und K <sub>1</sub> = 0.361

Tabelle XXXI.

0.40-volumnorm. Na-Salz des 1-Phenyl-3-thiourazols + 0.40-volumnorm.  $C_2H_5J$  bei 25° (Shadinger).

t Min.	A	A-x	x	AK
15	37.76	19.00	18.76	0.0658
30	37.76	12.80	24.96	0.0650
45	37.76	9.47	28.29	0.0663
60	37.76	7.20	30.475	0.0697
Mittel				0.0667
$A_1 K_1$				0.0706 und $K_1 = 0.352$

Tabelle XXXII.

0.10-volumnorm. Na-Salz des 1-Phenyl-3-thiourazols + 0.10-volumnorm.  $CH_3J$  bei 25° (Shadinger).

t Min.	A	A-x	x	AK
5	10.86	3.50	7.36	0.420
10	10.86	2.30	8.56	0.371
20	10.86	1.33	9.53	0.358
30	10.86	0.78	10.08	0.416
60	10.86	0.56	10.30	(0.306)
120	10.86	0.67	10.19	(0.126)
Mittel				0.391
$A_1 K_1$				0.360 und $K_1 = 7.20$

Tabelle XXXIII.

Bei den Versuchen der beiden folgenden Tabellen unterdrückte die während der Reaktion frei werdende Jodwasserstoffsäure die Ioisation des 1-Phenyl-3-thiourazols und setzte dementsprechend die Umsetzungsgeschwindigkeit in dem Maße herab, wie t größer wurde. Hierin liegt eine willkommene Bestätigung unserer Theorie.

0.05-volumnorm. 1-Phenyl-3-thiourazol + 0.05-volumnorm.  $C_2H_5J$  bei 50° (Shadinger).

t Min.	A	A-X	X	AK	$K_1$
5	4.90	4.11	0.79	0.0384	
				$A_1 K_1 = 0.0392$	1.568
10	4.90	3.57	1.33	0.0373	
				$A_1 K_1 = 0.0380$	1.520
15	4.90	3.18	1.72	0.0360	
				$A_1 K_1 = 0.0367$	1.468
31	4.90	2.46	2.44	0.0319	
				$A_1 K_1 = 0.0325$	1.300
60	4.90	1.88	3.02	0.0268	
				$A_1 K_1 = 0.0273$	1.096
120	4.90	1.29	3.61	0.0234	
				$A_1 K_1 = 0.0238$	0.952
240	4.90	0.66	4.24	0.0268	
				$A_1 K_1 = 0.0273$	1.096

Tabelle XXXIV

0.05-*volumnorm.* 1-Phenyl-3-thiourazol + 0.05-*volumnorm.* CH<sub>3</sub>J bei 25°  
(Shadinger).

t Min.	A	A-x	x	AK	K <sub>1</sub>
3	4.90	2.05	2.85	0.463 A <sub>1</sub> K <sub>1</sub> = 0.472	18.88
5	4.90	1.40	3.50	0.500 A <sub>1</sub> K <sub>1</sub> = 0.510	20.40
10	4.90	0.90	4.20	0.444 A <sub>1</sub> K <sub>1</sub> = 0.453	18.12
15	4.90	0.75	4.15	0.369 A <sub>1</sub> K <sub>1</sub> = 0.377	15.04
30	4.90	0.67	4.23	0.210 A <sub>1</sub> K <sub>1</sub> = 0.214	8.56
60	4.90	0.93	3.97	0.0711 A <sub>1</sub> K <sub>1</sub> = 0.0725	2.90

Tabelle XXXV.

0.3-*volumnorm.* Na-Salz des 1-Phenyl-3-methyl-thiourazols + 0.3-*volumnorm.*  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in 40-proz. Alkohol bei 60° (Johnson).

t Std.	Gesamt- produkt	N-Derivat %	AK	AK' N-Derivat	AK'' O-Derivat
2	0.1072	88.3	0.218	0.192	0.026
4	0.1476	88.5	0.179	0.158	0.021

Tabelle XXXVI.

20 ccm 0.0523-*volumnorm.* 1-Phenyl-2-methyl-urazol in Methylalkohol + 30 ccm  
ätherischer Diazoparaffinlösung (Nirdlinger).

Konzentration der Diazo- paraffinlösung	0.0087- <i>volumnorm.</i>	0.0174- <i>volumnorm.</i>	0.0261- <i>volumnorm.</i>	0.0348- <i>volumnorm.</i>
Prozente N-Äther im		Gesamtprodukt.		
Diazo-methan . . . . .	90.9	90.5	89.6	89.4
Diazo-äthan . . . . .	69.0	67.0	68.0	67.0
Diazo-propan . . . . .	59.0	59.5	60.2	58.6
Diazo-n-butan . . . . .	54.0	54.3	53.8	55.4
Diazo-propylen . . . . .	—	67.3	66.8	67.4
Diazo-äthan + 3 Mol. NaJ .	67.0	67.0	66.8	66.6
Diazo-äthan + 3 Mol. Na- Salz des 1-Phenyl-2-me- thyl-urazols . . . . .	64.4	65.3	62.6	61.3
1-Phenyl-2-methyl-urazol	in Aceton	ei gleichen	Konzentrationen.	
Diazo-n-butan . . . . .	63.9	—	63.4	63.0

Das 1-Phenyl-2-methyl-4-propyl- und -4-butyl-urazol enthalten, wie nachgewiesen wurde, den *n*-Propyl- und *n*-Butylrest. Das Diazo-propylen reagierte nur sehr langsam und lieferte ein Allylderivat, das noch nicht mit dem Produkt der Einwirkung von Allyljodid auf das Natriumsalz des 1-Phenyl-2-methyl-urazols verglichen worden ist.

Diese Abhandlung wurde im November und Dezember 1907 niedergeschrieben und in der Sitzung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft vom 1. Januar 1908 in Chicago vorgetragen; einige Anmerkungen und Zitate wurden später eingefügt und das Manuskript dann im Mai 1908 an die Redaktion der »Berichte« abgeschickt.

Der Carnegie-Institution in Washington möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank für die Förderung der vorliegenden Arbeit aussprechen.

Johns-Hopkins-Universität.

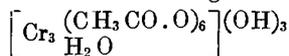
### 525. R. F. Weinland: Über Salze einer Acetatochrombase.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August 1908.)

In Gemeinschaft mit M. Fiederer hatte ich im Sommer 1907 gefunden, daß sich durch Erwärmen von Chromsäure mit Eisessig zwei gut krystallisierte Verbindungen darstellen lassen, die beide 3- und 6-wertiges Chrom und Essigsäure enthalten. Die Analyse ergab, daß der eine, braunschwarze, Körper auf 3 Atome dreiwertiges Chrom 7 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Chromsäure, der andere, dunkelgrüne, auf 3 Atome dreiwertiges Chrom 7 Mol. Essigsäure und 1 Mol. Chromsäure enthält. In der wäßrigen Lösung der Salze war die Chromsäure durch lösliche Bleisalze direkt nachweisbar, dagegen wurde das dreiwertige Chrom durch Amoniak und Laugen in der Kälte nicht gefällt, erst bei längerem Kochen schied sich Chromhydroxyd aus<sup>1)</sup>.

Die weitere, im Verein mit Th. Schumann und P. Dinkelacker ausgeführte Untersuchung der Verbindungen ergab, daß sie vermutlich Chromatacetate einer dreisäurigen Acetato-chrombase



<sup>1)</sup> Aus einer Lösung von Chromsäure in Eisessig haben Pictet und Genequand (diese Berichte **36**, 2215 [1903]) durch Zusatz von Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff eine amorphe, dunkelbraune Masse erhalten, die sie als eine Acetyl-chromsäure ansehen. Ich vermute, daß diese Substanz nach ihrer Bildungsweise dreiwertiges Chrom enthalten hat.