

wasserfreie oder hochprozentige Ameisensäure mit Phenylendiamin kocht. Der Ringschluß vollzieht sich dann glatt in etwa einer Stunde. Zur Jodierung wurden von der in Wasser schwer löslichen Base 0.5 g in 200 ccm heißem Wasser gelöst, die erkaltete Lösung mit der für ein Molekül berechneten Menge 10-prozentiger Natronlauge und dann tropfenweise mit der theoretisch erforderlichen Menge einer  $\frac{1}{10}$ -Jodlösung versetzt.

Das entstandene Jodid bleibt zunächst eine Zeitlang milchig suspendiert, fällt aber nach mehreren Stunden krystallinisch aus. Ausbeute der Theorie entsprechend. Der Körper wurde zur Reinigung in verdünnter Natronlauge warm gelöst und aus der abgekühlten Lösung sehr vorsichtig unter Vermeidung jeden Überschusses mit einer ca. 5-prozentigen Salzsäure niedergeschlagen. Das Jodbenzimidazol bildet farblose, mikrokristallinische Blättchen; es ist schwer löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln und schmilzt bei 187° unter voraufgehender Bräunung. Kurzes Kochen mit Natronlauge schadet ihm nicht, dagegen spaltet schon verdünnte Essigsäure Jod ab.

0.1108 g Sbst.: 0.1064 g AgJ.

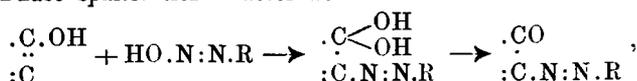
$C_7H_5N_2J$ . Ber. J 52.04. Gef. J 51.91.

### 626. Otto Dimroth und Max Hartmann: Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingeg. am 29. Oktober 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

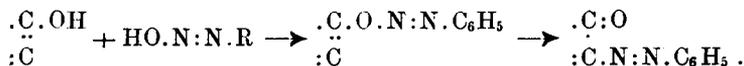
In zwei vorhergehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> war festgestellt worden, daß bei Keto-Enol-Desmotropen nur die Enolformen zur Kupplung mit Diazoverbindungen befähigt sind, sowie ferner, daß diese Reaktionsfähigkeit auch den Enolen vom Typus  $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R' \end{matrix} : C : C \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}$  zukommt, welche an dem der :C.OH-Gruppe benachbarten Kohlenstoff kein Wasserstoffatom tragen.

Für den Mechanismus der Kupplungsreaktion mußte man daraus den Schluß ziehen, daß zwei Wege möglich sind: Entweder die Diazoverbindung addiert sich an die Kohlenstoffdoppelbindung, und in zweiter Phase spaltet sich Wasser ab:



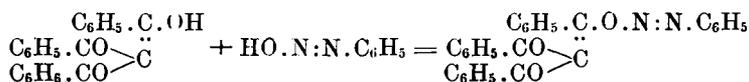
<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 2404 u. 4460 [1907].

oder sie reagiert mit der Hydroxylgruppe unter Bildung einer diazoätherähnlichen Substanz, die sich sekundär in eine Azoverbindung umlagert:



Die weitere Verfolgung des Gegenstandes hat ergeben, daß der tatsächliche Verlauf der Kupplungsreaktion nach dem zweiten Schema sich abspielt.

Zur Erörterung sei ein konkreter Fall herausgegriffen, nämlich das Verhalten des Tribenzoylmethans gegen Diazoverbindungen: Die Ketoform ist nicht reaktionsfähig, die Enolform dagegen vereinigt sich mit Diazobenzol mit großer Geschwindigkeit im Sinne folgender Gleichung:



Das Kupplungsprodukt, eine schön krystallisierende Verbindung von gelber Farbe, enthält die Azogruppe an Sauerstoff gebunden. Solche Substanzen sollen im Gegensatz zu wahren oder *C*-Azokörpern als *O*-Azoverbindungen bezeichnet werden<sup>1)</sup>. Eine Substanz, die durch Kupplung von Enol-Tribenzoylmethan mit Bromdiazobenzol entsteht, ist in der vorigen Mitteilung schon beschrieben worden, dort wurde ihr die Konstitution eines wahren Azokörpers,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{C}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , erteilt. Diese Formulierung ist jedoch unrichtig gewesen. Ebenso sind die Kupplungsprodukte mit Acetyl-dibenzoylmethan und der von Bülow und Hailer<sup>2)</sup> hergestellte Benzolazo-dibenzoylessigester keine *C*-Azoverbindungen, sondern *O*-Azoverbindungen.

Den ersten Hinweis zur Richtigstellung dieser Strukturformeln gab die Beobachtung, daß das Reaktionsprodukt aus Diazobenzol und Tribenzoylmethan sich beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. Dabei entstehen Tribenzoylmethan und Benzol, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird. Das entspricht ganz dem Verhalten eines Diazoäthers. Daraufhin stellte sich bald heraus, daß auch die anderen charakteristischen Reaktionen der Diazoäther nicht ausbleiben, die Kupplungsfähigkeit und die Spaltbarkeit mit Säuren.

Gibt man beispielsweise zur Lösung des Benzol-*O*-azotribenzoylmethans in Alkohol  $\beta$ -Naphthol, so wird Tribenzoylmethan regeneriert,

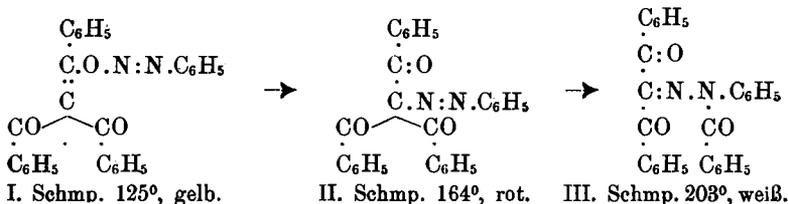
<sup>1)</sup> Diazoaminoverbindungen sind dementsprechend *N*-Azoverbindungen zu benennen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 935 [1902].

und man erhält Benzolazo- $\beta$ -naphthol. Auch mit Naphthylamin kuppelt die Substanz leicht. Durch ätherische Salzsäure wird sie gespalten in Benzoldiazoniumchlorid und Tribenzoylmethan. Die Reduktion gibt ebenfalls Tribenzoylmethan, daneben Phenylhydrazin.

Dies beweist zur Genüge, daß kein wahrer Azokörper vorliegen kann, sondern daß die Azogruppe am Sauerstoff sitzt. Höchst interessant ist nun das Verhalten des Benzol-*O*-azotribenzoylmethans bei höherer Temperatur. Erhitzt man die trockne Substanz im Reagensglas vorsichtig zum Schmelzen, so beobachtet man, daß die im ersten Augenblick gelbe Schmelze sich bald intensiv rot färbt. Läßt man dann längere Zeit bei derselben Temperatur, so verblaßt die Farbe allmählich, und die Schmelze erstarrt schließlich zu farblosen Kristallen. Es werden nacheinander zwei neue Stoffe gebildet, ein roter und ein farbloser.

Die rote Substanz ist ein labiles Zwischenprodukt und ihre Isolierung in reinem Zustand war recht schwierig, ist aber doch schließlich gelungen. Es zeigte sich, daß die rote und die weiße Substanz dieselbe Zusammensetzung haben, wie die ursprüngliche gelbe. Es sind drei Isomere, und zwar entspricht ihre Konstitution folgenden Formeln:



Es wandert also zunächst die Azogruppe vom Sauerstoff an den Kohlenstoff, indem sich die doppelte Bindung verschiebt. Das ist aber noch nicht der stabile Endzustand, sondern es erfolgt nochmals eine Umlagerung: eine Benzoylgruppe wandert an den Stickstoff und aus dem Azokörper bildet sich ein Hydrazon.

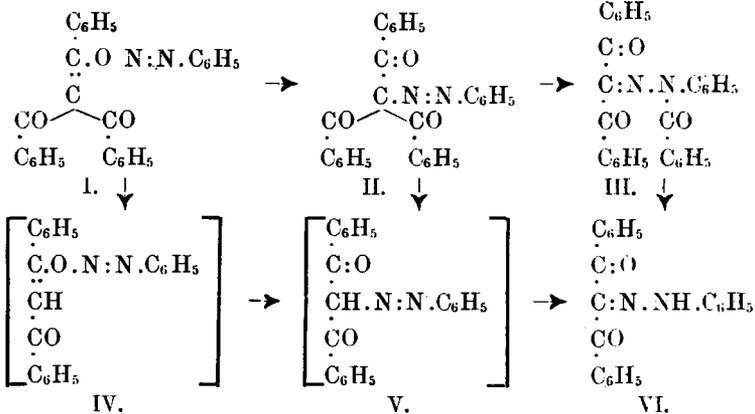
Zur Begründung dieser Strukturformeln möge das Wichtigste aus dem experimentellen Befund herausgehoben werden. Die rote Substanz ist vor allem dadurch charakterisiert und von der gelben Verbindung unterschieden, daß die Azogruppe fest sitzt; sie läßt sich nicht durch Einwirkung von Phenolen oder Aminen eliminieren, es fehlt also das Kupplungsvermögen. Ätherische Salzsäure spaltet nicht in Benzoldiazoniumchlorid und Tribenzoylmethan, sondern beschleunigt nur katalytisch die Umwandlung in das Hydrazon, gerade so, wie nach E. Fischer<sup>1)</sup> Benzolazoäthan sich unter dem Einfluß von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 793 [1896].

Säuren zum Acetaldehyd-phenylhydrazon umlagert. Bei der Reduktion erhält man nicht Phenylhydrazin, sondern eine Leukoverbindung, eine farblose Substanz, die schon durch Luftsauerstoff, leichter noch durch Oxydationsmittel, zur roten Substanz wieder zurückoxydiert wird, also eine Hydrazoverbindung.

Das Hydrazon, das stabile Endglied der Umwandlungsreihe, kuppelt ebenfalls nicht und ist gegen Reagenzien beständiger. Charakteristisch und für die Konstitution beweisend ist das Resultat der Reduktion: es entsteht Benzanilid.

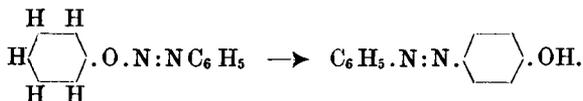
Wie nahe sich im übrigen die drei Isomeren noch stehen, zeigt das Verhalten gegen Natriumäthylat. Man erhält aus den drei Isomeren dieselben Spaltstücke, nämlich Benzoesäureester und das Phenylhydrazon des Diphenyltriketons (VI).



Bei der farblosen Substanz (III) ist dies eine einfache Verseifung, bei der *C*-Azoverbindung (II) folgt auf die Abspaltung der Benzoylgruppe noch eine Verschiebung des Wasserstoffatoms, bei der *O*-Azoverbindung (I) schließlich sollte man das Benzol-*O*-azodibenzoylmethan (IV) erwarten, das sich aber momentan in das Hydrazon VI umwandelt. Das oben gegebene Schema läßt erkennen, daß die von selbst verlaufenden intramolekularen Veränderungen in der oberen und unteren Reihe ganz analoge sind, der wesentliche Unterschied besteht darin, daß den drei Atomgruppierungen der oberen Serie auch drei experimentell realisierbare Individuen entsprechen. In der unteren Reihe dagegen sind durch den Ersatz der Benzoylgruppe durch Wasserstoff die Hemmungen aufgehoben. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Atomverschiebungen vollziehen, ist dadurch so groß geworden, daß wir nicht mehr in der Lage sind, die den Formelbildern IV und V entsprechenden Stoffe zu fassen.

Man lege sich nun die Frage vor, was geschehen wird, wenn man Diazobenzol mit Dibenzoylmethan kuppelt. Wenn man nicht gänzlich auf allgemeine Gesichtspunkte verzichten will, muß man annehmen, daß die Reaktion sich analog abspielt wie beim Tribenzoylmethan. Es wird also die Hydroxylgruppe der Enolform reagieren, und man hat das Benzol-*O*-azodibenzoylmethan (IV) zu erwarten. Dies lagert sich nach dem eben Gesagten spontan und mit einer für uns unmeßbaren großen Geschwindigkeit im Sinne der Pfeile von links nach rechts um, so daß ausschließlich das Phenylhydrazon (VI) experimentell isolierbar ist.

Es erscheint zweckmäßig, zum mindesten versuchsweise mit der Verallgemeinerung weiter zu gehen und alle Kupplungsreaktionen, also auch die mit Phenolen, unter ein solches Schema zu bringen. Demnach sollte also aus Benzoldiazoniumsalzen und Phenol primär ein Diazoäther entstehen, der sich sekundär in das Oxyazobenzol umlagert, so wie sich Diazoaminobenzol zum Aminoazobenzol isomerisiert:



Einen derartigen Reaktionsverlauf hat schon Kekulé<sup>1)</sup> vorausgesetzt, als er zuerst aus Phenol und Diazobenzol das *p*-Oxyazobenzol erhielt, und er ist später mehrmals diskutiert worden<sup>2)</sup>. Wesentlich ist nur, den noch fehlenden experimentellen Anhaltspunkt für diese Auffassung zu gewinnen.

Dies ist uns nun gelungen. Es war einleuchtend, daß unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieses Reaktionsmechanismus der Grund, warum man die *O*-Azoverbindungen nie als Zwischenprodukte hatte isolieren können, darin gelegen haben mußte, daß die Geschwindigkeit, mit der die Azogruppe in den Benzolkern wandert, im allgemeinen eine sehr große ist, unvergleichlich größer als die Umlagerungsgeschwindigkeit der meisten Diazoaminoverbindungen<sup>3)</sup>. Von diesem Gesichtspunkt aus war es wahrscheinlich, daß bei einem sehr träge kuppelnden Phenol am ehesten die Isolierung einer *O*-Azoverbindung möglich sein würde.

P. Grieb<sup>4)</sup> beobachtete, daß *p*-Nitrophenol mit Diazoverbindungen nicht zu Oxyazoverbindungen zusammentritt, sondern zu

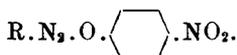
<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 233 [1870].

<sup>2)</sup> z. B. Michael, Amer. Chem. Journ. 36, 559 [1906].

<sup>3)</sup> Auch bei diesen kommen übrigens alle Größenordnungen der Umlagerungsgeschwindigkeit vor.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 338 [1884].

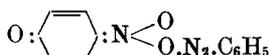
labilen Substanzen, die mit Wasser unter Stickstoffentwicklung zerfallen. Er betrachtete sie als Analoga der Diazoamidverbindungen und erteilte ihnen die Konstitutionsformel



Doch untersuchte er keine dieser Substanzen näher, und auch von anderer Seite liegt seit dieser Zeit keine Arbeit über diesen Gegenstand vor. Wir fanden nun in dem Kupplungsprodukt aus *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid und *p*-Nitrophenol ein geeignetes Objekt. Dies ist eine sehr labile Substanz, die sich nur kurze Zeit hält, sich schon durch Lösungsmittel rasch unter Stickstoffentwicklung zersetzt und durch Säuren äußerst leicht wieder in Diazoniumsalz und *p*-Nitrophenol gespalten wird. Mit Naphthol und Naphthylamin kuppelt sie intensiv, indem *p*-Nitrophenol in Freiheit gesetzt wird. Diese Eigenschaften sprechen durchaus für die Konstitution einer *O*-Azoverbindung:

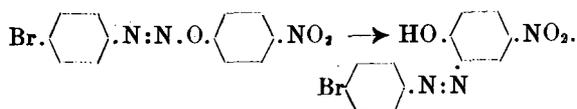


In Betracht zu ziehen wäre noch die Möglichkeit, die Substanz auf die chinoide Formel des *p*-Nitrophenols zu beziehen und sie als Diazoniumsalz des *aci*-Nitrophenols aufzufassen:



Dagegen spricht aber zweierlei, vor allem die Farbe dieser Verbindungen. Als Chinone müßten sie intensiv farbig sein<sup>1)</sup>, während in Wirklichkeit das Anthranilsäure-*O*-azonitrophenol und das Benzol-*O*-azonitrophenol nahezu farblos sind. Nur das *p*-Brombenzoldiazo-*p*-nitrophenol ist rötlich. Ferner besitzen diese Substanzen durchaus nicht den Charakter von Salzen.

Erhitzt man nun das *p*-Brombenzoldiazo-*p*-nitrophenol im trocknen Zustand auf ca. 80°, so lagert es sich in die isomere, stabile *C*-Azoverbindung um:



In diesem Fall ist also die Auflösung der Kupplungsreaktion in zwei Phasen experimentell realisiert worden. Nach weiteren Beispielen eines solchen Reaktionsverlaufs wird noch gesucht werden.

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 39, 1084, 3072 [1906].

Bei dieser Gelegenheit möge auf die merkwürdigen Beobachtungen hingewiesen werden, welche Ponzio<sup>1)</sup> kürzlich beim Studium der Einwirkung von Diazoverbindungen auf das Kaliumsalz des Phenyl-dinitromethans gemacht hat. Er erhielt drei Isomere von der Zusammensetzung  $C_6H_5 \cdot C(N_2O_4) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ . Das primäre Kupplungsprodukt ist eine sehr labile, gelbe Substanz, für die Ponzio in der letzten Abhandlung die Formel  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ -NO \\ \searrow O.N:N.C_6H_5 \end{matrix}$  bevorzugt<sup>2)</sup>.

Sie vermag sich nach zwei Richtungen zu verändern. Beim Aufbewahren, ferner beim Behandeln mit Alkohol, Aceton oder feuchtem Äther bildet sich daraus ein beständiges, rotes Isomeres, die Azoverbindung  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow (NO_2)_2 \\ \searrow N:N.C_6H_5 \end{matrix}$ . Mit trockenem Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aber entsteht ein farbloses Umlagerungsprodukt von geringer Haltbarkeit, das sich mit kaltem Wasser in Salpetersäure und Nitroso-benzoylphenylhydrazin spaltet und nach Ponzio die Struktur  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(NO_2) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$  besitzen soll. Eine Isomerisation der roten Substanz in die weiße oder umgekehrt wurde nicht beobachtet. Eine gewisse Analogie dieser Erscheinungen mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen ist augenfällig, und die Weiterführung dieser Arbeit und Klarlegung der Struktur der Isomeren verspricht interessante Resultate.

#### Über die Konstitution der fettaromatischen Azoverbindungen.

Während das lang umstrittene Problem der Konstitution der aromatischen Oxyazoverbindungen nun als definitiv gelöst gilt<sup>3)</sup> in dem Sinne, daß diese Stoffe tatsächlich das sind, was ihr Name sagt, und nicht Hydrazone, ist eine solche Einigung über die Frage nach der Konstitution der fettaromatischen Azoverbindungen vom Typus des Benzolazo-malonsäureesters, Benzolazo-acetessigesters usw. noch nicht erzielt.

Im allgemeinen wird dabei der Schluß als gültig erachtet, daß eine Substanz, welche, wie das Mesoxalsäure-phenylhydrazon, nicht

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **38**, I, 509, 526, 648 [1908].

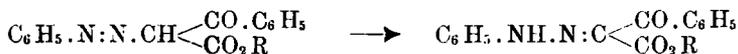
<sup>2)</sup> Ponzio bezeichnet diese Verbindung als Diazoniumsalz; das steht aber im Widerspruch sowohl mit dem Verhalten der Substanz, wie mit der von ihm selbst aufgestellten Strukturformel.

<sup>3)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte **38**, 1098 [1905]; Willstätter und Veraguth, ebenda **40**, 1432 [1907]; Auwers, Ann. d. Chem. **360**, 11 [1908]; Gorke, Köppe und Staiger (Laboratorium des Prof. Hantzsch), diese Berichte **41**, 1156 [1908].

nur aus Diazobenzol und Malonsäureester, sondern auch aus Mesoxal-säure und Phenylhydrazin dargestellt werden kann, wegen dieser letzteren Bildungsweise zu den Hydrazonen zu rechnen sei<sup>1)</sup>.

Die Geschichte der aromatischen Oxyazoverbindungen lehrt, daß ein solcher Schluß keineswegs zwingend ist, denn auch diese lassen sich ja aus Chinonen und Phenylhydrazin herstellen<sup>2)</sup> und sind trotzdem nicht als Phenylhydrazone aufzufassen. Das Argument, das vor allem in dieser Frage zur Entscheidung geführt hat, war folgendes gewesen<sup>3)</sup>: Es hatte sich herausgestellt, daß acylierte Chinonhydrazone wenig stabil sind, sondern sich entweder spontan oder durch katalytische Einwirkungen zu den beständigeren Acyloxyazoverbindungen umlagern. Daraus zog man dann den Analogieschluß, daß freie Chinonhydrazone im allgemeinen erst recht nicht bestehen, sondern sich nach ihrer eventuellen Bildung in echte Oxyazoverbindungen umlagern werden.

Wenn nun beispielsweise ein und dieselbe Substanz erhalten wird, gleichviel, ob man Benzoylessigester mit Diazobenzol kuppelt, oder ob man Phenylglyoxylsäureester mit Phenylhydrazin kondensiert, so läßt meines Erachtens diese Tatsache an sich keine Entscheidung über die Konstitution zu, denn man ist gänzlich unsicher, ob die Isomerisation:



im Sinne des Pfeiles von links nach rechts oder im umgekehrten Sinne vor sich geht.

In vorliegender Untersuchung wird nun gezeigt, daß bei acylsubstituierten, fettaromatischen Azoverbindungen die Tendenz zur Herstellung der Hydrazonstruktur besteht. Verschiedene Versuche, die zu dem Zweck unternommen wurden, diese acylierten Hydrazone wieder rückwärts in Azoverbindungen umzulagern, hatten negatives Resultat. Die Hydrazone sind der stabilste Endzustand des Systems.

Daraus darf man schließen, daß dies auch der Fall sein wird, wenn an Stelle des Säurerestes ein Wasserstoffatom sitzt. Wegen der größeren Beweglichkeit des Wasserstoffatoms wird sich um so leichter eine primär gebildete Azoverbindung zum Hydrazon umformen.

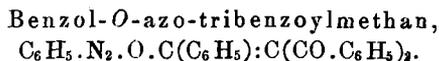
<sup>1)</sup> So ist es in neuester Zeit Wahl, Bull. soc. chim. (4) 1, 797 [1907] gelungen, den Benzolazo-benzoylessigester aus Benzoyl-glyoxylsäureester und Phenylhydrazin zu synthetisieren, und er betrachtet ihn deshalb als Hydrazon.

<sup>2)</sup> Zincke und Bindewald, diese Berichte 17, 3032 [1884]; McPherson, ebenda 28, 2414 [1895]; Borsche, Ann. d. Chem. 357, 171 [1907].

<sup>3)</sup> Vergl. Auwers, loc. cit.

Die Gegensätzlichkeit in den Stabilitätsverhältnissen der Hydrazone läßt die Unterschiede des Energieinhalts aromatischer und aliphatischer Systeme charakteristisch zu Tage treten.

### Experimenteller Teil.



Das Kaliumsalz der Enolform des Tribenzoylmethans wird in wäßriger Lösung bei 0° mit einer neutralen oder schwach essigsäuren Lösung von Benzoldiazoniumchlorid zusammengebracht. Alsbald entsteht ein gelber Niederschlag, der nach einstündigem Stehen abgesaugt und scharf abgepreßt wird. Zuweilen backt er dabei zu einem Klumpen zusammen, der dann beim Durchkneten mit wenig Äther zu gelben Kryställchen zerfällt. Zur Reinigung löst man sie in wenig Äther oder Chloroform, worin der Körper leicht löslich ist, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und setzt Petroläther zu. Man erhält auf diese Weise kanariengelbe, lange, schief abgeschnittene Prismen. Die Substanz schmilzt bei 125°.

0.2087 g Sbst.: 0.5793 g CO<sub>2</sub>, 0.0876 g H<sub>2</sub>O. — 0.1930 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 717 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.77, H 4.62, N 6.48.  
 Gef. » 77.56, » 4.81, » 6.84.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Stoffes tritt lebhaft Stickstoffentwicklung auf. Die gelbe Lösung entfärbt sich und scheidet Tribenzoylmethan aus. Zugleich entsteht Aldehyd, der sowohl am Geruch, wie an der Reduktion ammoniakalischer Silberlösung erkannt wurde.

Mit β-Naphthol und salzsaurem α-Naphthylamin setzt sich der *O*-Azokörper sehr rasch um, mit letzterem auch in wäßriger Lösung.

0.43 g Sbst. wurden mit 0.2 g β-Naphthol in alkoholischer Lösung zusammengegeben; die Lösung färbt sich sofort orange, und ein Gemisch von Tribenzoylmethan und Benzolazo-β-naphthol beginnt auszukristallisieren. Nach mehrstündigem Stehen wurde zur Trennung bis zur Lösung des Farbstoffs erwärmt und sodann filtriert. Beim Erkalten kristallisierten 0.25 g Azofarbstoff aus entsprechend der theoretischen Menge. Schmp. 134°.

Verdünnte, wäßrige Salzsäure verändert den *O*-Azokörper kaum. Leicht gelingt aber die Spaltung mit ätherischer Salzsäure bei 0°. Es tritt Entfärbung ein, und ein Gemisch von Benzoldiazoniumchlorid und Tribenzoylmethan fällt aus. Man trennt mit Eis-

wasser und weist das Benzoldiazoniumchlorid als Benzolazo- $\beta$ -naphthol nach.

Natriumäthylat in alkoholischer Lösung spaltet glatt in Benzoesäureester und das Phenylhydrazon des Diphenyltriketons (Benzolazodibenzoylmethan). Die Lösung färbt sich tief orangerot, durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt das Hydrazon in gelben Flocken aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—154° schmilzt.

Die Reduktion wurde mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung ohne Säurezusatz ausgeführt. Dies Reduktionsmittel wurde gewählt, um andere als reduktive Spaltungen zu vermeiden. 1 g Sbst. wurde mit einer Lösung von 3 Mol. Zinnchlorür in Alkohol 2—3 Stunden mit der Maschine geschüttelt. Der gelbe Körper löst sich unter Bildung einer weißen, unfiltrierbaren Gelatine auf. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen mit Wasser auf das vierfache Volum wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet bis zur vollständigen Fällung des Zinns. Das Filtrat enthält Phenylhydrazinchlorhydrat, das durch Schütteln mit Benzaldehyd in Benzalphenylhydrazin übergeführt wird. Ausbeute 0.35 g statt 0.37 g. Das Tribenzoylmethan ist im Niederschlag von Schwefelzinn enthalten und kann durch Auskochen mit Aceton isoliert werden. Man erhielt 0.6 g statt 0.75 g.

Benzol-*C*-azo-tribenzoylmethan,  $C_6H_5.N_2.C(CO.C_6H_5)_3$ .

Benzol-*O*-azotribenzoylmethan schmilzt bei 125° zu einer roten Flüssigkeit, die bei längerem Erhitzen zu einer kaum mehr farbigen Krystallmasse erstarrt. Die Gewinnung des roten Azokörpers machte erhebliche Schwierigkeiten. Es hat sich schließlich am vorteilhaftesten erwiesen, die fein gepulverte Substanz, am besten im Vakuum, nicht bis zur Schmelztemperatur, sondern nur auf 100° im Wasserbad zu erhitzen, bis eine Probe nicht mehr mit Naphthylamin kuppelt, was etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt.

Die zusammengesinterte Masse wird zerrieben und mehrmals mit wenig Äther je  $\frac{1}{4}$  Stunde zur Lösung der roten Substanz durchgeschüttelt. Das stets in reichlicher Menge vorhandene weiße Isomere (Hydrazon) bleibt größtenteils ungelöst. Immerhin enthält die ätherische Lösung neben dem roten Azokörper noch etwa die gleiche Menge Hydrazon. Zur Trennung wird der Äther rasch abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Krystallisation aus Aceton unterworfen. Die zuerst auskrystallisierenden Portionen sind nahezu rein. Die mikroskopische Untersuchung ist eine vortreffliche Prüfung auf die Reinheit der Substanz, da etwa beigemengte weiße Nadelchen des Isomeren sich leicht erkennen lassen. Aus 50 g des gelben *O*-Azo-

körpers wurden durch sorgfältige, fraktionierte Krystallisation 3—4 g rote *C*-Azoverbindung in reinem Zustand erhalten.

Sie bildet prächtig glänzende, harte Krystalle, die dem Rubin ähnlich sind. Mitunter erhält man Krystalle von seltener Größe, die jedoch dann meist mit einer Schicht weißer, fest anhaftender Krystalle durchwachsen sind, so daß eine mechanische Trennung nicht möglich ist. Das Benzol-*C*-azotribenzoylmethan ist leicht löslich in Benzol, mäßig in Aceton, schwerer in Alkohol oder Äther. Es schmilzt bei 164° und lagert sich dabei rasch in das weiße Isomere um. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. Dies ist mit der Hauptgrund der geringen Ausbeute, da bei der fraktionierten Krystallisation das Material stetig schwindet.

0.2257 g Sbst.: 0.6445 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O. — 0.1913 g Sbst.: 11.7 ccm N (14°, 720 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.77, H 4.62, N 6.48.

Gef. » 77.88, » 4.73, » 6.89.

Die Umlagerung der *O*-Azo- in die *C*-Azoverbindung kann auch durch Erwärmen mit Lösungsmitteln bewerkstelligt werden, da aber, wie gesagt, die Isomerisation rasch bis zum Hydrazon weiterschreitet, ist die Ausbeute an dem roten Zwischenprodukt recht unerfreulich. Erhitzt man die *O*-Azoverbindung mit absolutem Äther 2 Stunden im Einschlußrohr auf 100°, so findet man nach dem Erkalten das Rohr mit prächtig glänzenden, weißen Büscheln des Hydrazons erfüllt, in welchem kuglige, rote Krystallaggregate eingebettet sind. Zur Gewinnung der roten Krystalle trennt man zunächst so gut wie möglich durch mechanische Auslese und reinigt dann wiederum durch Krystallisation aus Äther und Aceton.

Natriumäthylat spaltet das rote Isomere in demselben Sinne wie die *O*-Azoverbindung. 0.2 g wurden fein gepulvert in Alkohol aufgeschlämmt und bei 0° mit 2 Mol. Natriumäthylatlösung versetzt. Nach mehrstündigem Stehen löst sich alles mit roter Farbe. Dabei scheint die Substanz direkt angegriffen zu werden, ohne vorher in das weiße Isomere überzugehen. Beim Ansäuern mit Essigsäure erhält man Benzolazodibenzoylmethan, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein ist. Ausbeute 0.15 g.

Ätherische Salzsäure lagert den roten Körper momentan in das weiße Isomere vom Schmp. 203° um. Denselben Effekt übt, nur etwas weniger rasch, ätherisches Ammoniak. Wegen dieser Empfindlichkeit ist es zweckmäßig, die Umlagerung der *O*-Azoverbindung in die *C*-Azoverbindung im Vakuum vorzunehmen, um Spuren umlagernder Agenzien nach Möglichkeit fernzuhalten.

Die Reduktion wurde zunächst mit Zinnchlorür ohne Säurezusatz versucht, doch lagert dies Reduktionsmittel den allergrößten

Teil der Substanz in das Hydrazon um. Nebenbei erhielt man Spuren von Anilin. Aluminiumamalgam lieferte keine befriedigenden Resultate, wohl aber wurde mit Zinkstaub und Chlorammonium das gewünschte Resultat erreicht. Man löst zu diesem Zweck in Aceton, gibt unter Schütteln etwas Chlorammoniumlösung zu, so daß der ausfallende Salmiak möglichst fein verteilt ist, und versetzt in kleinen Portionen so lange mit Zinkstaub, bis Entfärbung eingetreten ist. Die so erhaltene farblose bis schwach gelbliche Lösung enthält eine Hydrazoverbindung, die wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht isoliert wurde. Ihre Existenz konnte jedoch durch Rückoxydation zum ursprünglichen Azokörper bewiesen werden. Schon an der Luft färbt sich die Lösung wieder orangerot. Rascher wird die Oxydation durch Eintragen von ein wenig Bleisuperoxydpaste bewirkt. Man erhält eine Lösung von der ursprünglichen Farbe. Man dunstet im Vakuum ein und krystallisiert den Rückstand aus wenig Aceton um und gewinnt auf diese Weise wieder die roten Krystalle vom Schmp. 164°. Von Vorteil ist es, mit einem Splitter eines roten Krystalls zu impfen. Man kann deutliches Wachstum desselben beobachten.

Benzoylphenylhydrazon des Diphenyltriketons,  
 $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N:C(CO.C_6H_5)_2$ .

Diese Substanz erhält man leicht aus dem gelben Benzol-*O*-azotribenzoylmethan durch Erhitzen auf 125—140° bis zur völligen Entfärbung.

Man krystallisiert aus siedendem Benzol und erhält das Hydrazon in weißen, wolligen Nadelchen, die bei 203° schmelzen. Auch durch Erhitzen mit Äther, Benzol oder Ligroin im Einschmelzrohr kann diese Isomerisation ausgeführt werden.

0.2315 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{28}H_{30}O_3N_2$ . Ber. N 6.48. Gef. N 6.49.

Zum Konstitutionsbeweis wurde die Substanz reduziert. 1 g wurde in Alkohol aufgeschlämmt, Ammoniak zugegeben und mit Zinkstaub in der Kälte geschüttelt. Sobald sich alles gelöst hat, wird vom Zinkschlamm abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand zur Entfernung basischer Bestandteile mit verdünnter Salzsäure digeriert. Der Rückstand erwies sich nach Schmelzpunkt (und Analyse als Benzanilid.

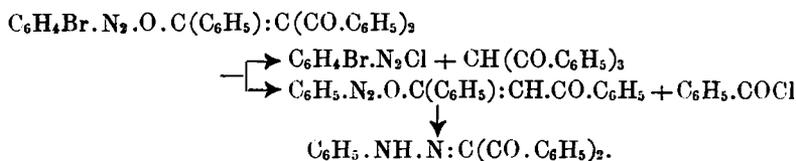
Natriumäthylat spaltet das Hydrazon in derselben Weise wie die beiden farbigen Isomeren.

*p*-Brombenzol-*O*-azo-tribenzoylmethan.

Diese Substanz ist — unter dem Namen einer wahren Azoverbindung — in der vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> schon beschrieben worden.

Ihr Verhalten gegen  $\alpha$ -Naphthylaminchlorhydrat und  $\beta$ -Naphthol charakterisiert den Körper als *O*-Azoverbindung. Mit salzsaurem Naphthylamin in alkoholischer Lösung erscheint sofort die charakteristische violette Färbung des Azofarbstoffs. Die Reaktion ist äußerst empfindlich und wird deshalb bei Umlagerungen mit Vorteil benutzt, um zu erkennen, ob noch gelbes Isomeres vorhanden ist. Auch mit  $\beta$ -Naphthol erfolgt die Kupplung rasch und quantitativ und man erhält die scharlachroten, glänzenden Nadeln des *p*-Brombenzolzazo- $\beta$ -naphthols vom Schmp. 172—173°<sup>2)</sup>.

Ätherische Salzsäure spaltet diesen *O*-Azokörper sehr viel langsamer als die bromfreie Verbindung. Nach 12-stündigem Stehen waren noch erhebliche Mengen unangegriffen. Mit dieser Reaktionsträgheit hängt zusammen, daß die Spaltung auch nicht glatt in einheitlichem Sinne verläuft. Neben den normalen Spaltungsprodukten, *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid und Tribenzoylmethan, findet man — sogar in überwiegender Menge — die Stücke einer im anderen Sinne verlaufenden Zersetzung: Benzoylchlorid und *p*-Brombenzolzazodibenzoylmethan (*p*-Bromphenylhydrazon des Diphenyltriketons). Folgendes Schema veranschaulicht die neben einander verlaufenden Reaktionen:



Die Umlagerung des *O*-Azokörpers in den *C*-Azokörper und weiter in das Hydrazon geht schon unterhalb des etwa bei 130—135° liegenden Schmelzpunktes mit sehr großer Geschwindigkeit vor sich. Der *C*-Azokörper ist so labil, daß es nicht gelungen ist, ihn in reinem Zustand zu isolieren. Daß er aber intermediär existiert, ist zweifellos und geht aus der roten Farbe der Schmelze hervor, die sich aber alsbald aufhellt. Das resultierende Benzoyl-*p*-bromphenylhydrazon des Diphenyltriketons wurde in der früheren Abhandlung beschrieben.

Erwähnt sei noch, daß Natriumäthylatlösung beim Stehen in der Kälte sowohl das gelbe, wie das weiße Isomere in Benzoesäureester und das Bromphenylhydrazon des Diphenyltriketons (*p*-Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 4464 [1907].

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 28, 1222 [1895].

benzolazo-dibenzoylmethan) spaltet. Diese letztere Substanz kristallisiert aus Alkohol in gelben, goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 147—149°.

0.3164 g Sbst.: 0.7197 g CO<sub>2</sub>, 0.1040 g H<sub>2</sub>O. — 0.3091 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 716 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.91, H 3.68, N 6.88.  
Gef. » 62.04, » 3.69, » 6.98.

Benzol-*O*-azo-acetyldibenzoylmethan,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>O.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):C(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.CH<sub>3</sub>.

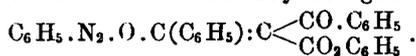
In Betreff der Darstellung und Eigenschaften dieser Substanz sei auf die frühere Abhandlung verwiesen. Die veränderte Konstitutionsformel ergibt sich aus dem Kupplungsvermögen, das in derselben Weise ausgeprägt ist wie bei den Abkömmlingen des Tribenzoylmethans.

Die Reduktion mit Zinnchlorür in neutraler, alkoholischer Lösung gibt quantitativ Phenylhydrazin, das zugleich entstehende Acetyldibenzoylmethan wurde unter den angewandten Reaktionsbedingungen gespalten.

Ätherische Salzsäure zerlegt die Substanz zum größten Teil in Acetylchlorid und Benzolazodibenzoylmethan, die zweite Art der Spaltung — in Benzoldiazoniumchlorid und Acetyldibenzoylmethan — tritt dagegen stark zurück, es konnte nur eine kleine Menge Benzoldiazoniumchlorid nachgewiesen werden.

Beim Schmelzen beobachtet man lebhaftere Stickstoffentwicklung, das isomere Hydrazon entsteht nur in geringer Menge, und es war deshalb unmöglich, die intermediäre *C*-Azoverbindung zu fassen.

Benzol-*O*-azo-dibenzoylessigester,



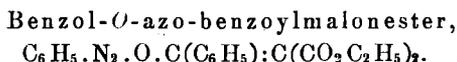
Die von Bülow und Hailer durch Kupplung von Dibenzoylessigester mit Benzoldiazoniumchlorid dargestellte Substanz zeigt die charakteristischen Reaktionen der *O*-Azoverbindungen. Sie kuppelt mit Naphthol und Naphthylamin in alkoholischer Lösung mit großer Leichtigkeit, wobei Dibenzoylessigester regeneriert wird.

Zur Reduktion wurde 1 g des Kupplungsproduktes in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Zinnchlorür am Wasserbade gelinde erwärmt. Die gelbe Lösung enttärbt sich rasch. Nunmehr wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzint. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Benzaldehyd 0.4 g Benzalphenylhydrazin

aus, aus dem Schwefelzinn ließen sich durch Auskochen mit Alkohol 0.4 g Dibenzoylessigester isolieren.

Bei der Spaltung mit ätherischer Salzsäure bei 0° zerfällt ein Teil in Benzoldiazoniumchlorid und Dibenzoylessigester, daneben entsteht aber in nicht unbeträchtlicher Menge Benzoylchlorid, also geht auch bei dieser Substanz die Aufspaltung nach zwei Richtungen gleichzeitig vor sich.

Vergeblich wurde versucht, den Körper umzulagern. Er schmilzt bei 116°, dabei verändert er sich zunächst nicht, sondern erstarrt beim Abkühlen wieder unverändert. Bei höherer Temperatur zersetzt er sich völlig unter lebhafter Stickstoffentwicklung.



Nach Bülow und Hailer reagiert Benzoylmalonester nicht mit diazotierter Anthranilsäure. Da aber der Benzoylmalonester eine Eisenchloridreaktion gibt und also eine Enolform existiert, war zu vermuten, daß er doch kupplungsfähig sei. In der Tat läßt er sich leicht mit Benzoldiazoniumchlorid vereinigen. 2.5 g Benzoylmalonester wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu unter Umrühren eine Lösung von 0.5 g Natriumcarbonat gegeben. Unter guter Kühlung läßt man alsdann langsam neutralisierte Diazoniumchloridlösung in äquivalenter Menge zufließen. Sofort färbt sich die Lösung gelb, und der Azokörper kristallisiert aus. Nach etwa einer Stunde saugt man ab, wäscht mit etwas Alkohol und nachher mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Die Ausbeute beträgt 3.5 g. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man schöne, glänzende, gelbe Prismen vom Schmp. 69°.

0.1253 g Sbst.: 0.2912 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O. — 0.2453 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 719 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.49, H 5.28, N 7.67.  
Gef. » 63.36, » 5.54, » 7.95.

Die Substanz charakterisiert sich durch ihr Kupplungsvermögen als *O*-Azokörper, bei der Reduktion mit Zinnchlorür entstehn Phenylhydrazin und Benzoylmalonester. Gegen ätherische Salzsäure ist sie recht beständig, immerhin erhält man eine kleine Menge Benzoldiazoniumchlorid.

Bei einer wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zersetzt sie sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung; es liegt also auch bei dieser Verbindung die Umwandlungstemperatur über der Zersetzungstemperatur, so daß Isomere nicht erhalten werden können.

Benzol-*O*-azo-*p*-nitrophenol,  $C_6H_3.N_2.O.C_6H_4.NO_2$ .

1.4 g *p*-Nitrophenol wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und in einer Kältemischung gut gekühlt; andererseits wurden 0.93 g Anilin diazotiert, mit Sodalösung vorsichtig neutralisiert und mit 10 ccm einer doppelt-normalen Natriumacetatlösung versetzt. Die gut gekühlte Diazoniumlösung gießt man langsam zur Lösung des *p*-Nitrophenols. Nach halbstündigem Stehen wird Eiswasser zugesetzt, worauf Büschel hellgelber feiner Nadelchen auskrystallisieren, die sich jedoch nach dem Absaugen bald unter Braunfärbung zersetzen. Trägt man die Substanz in Alkohol, Benzol oder Äther ein, so zersetzt sie sich momentan unter Stickstoffentwicklung. Die Substanz kuppelt mit Naphthol und Naphthylamin.

Noch unbeständiger als diese Substanz ist ein Körper, den man aus *p*-Nitro-*anti*-diazobenzolhydrat und *p*-Nitrophenol in alkoholischer Lösung erhält. Er verpufft nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton meist von selbst.

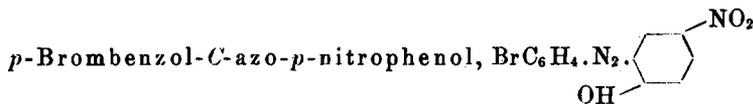
Etwas beständiger ist das aus *p*-Nitrophenol und *p*-Diazotoluidin hergestellte Produkt, doch ebenfalls zu Umlagerungsversuchen nicht geeignet, da es sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Das *p*-Brombenzol-*O*-azo-*p*-nitrophenol,  $BrC_6H_4.N_2.O.C_6H_4.NO_2$ , wurde hergestellt, indem man 3.4 g *p*-Bromanilin diazotierte und die neutralisierte und mit 40 ccm Natriumacetatlösung versetzte Lösung, eventuell nach vorheriger Filtration, zu einer Lösung von 2.8 g *p*-Nitrophenol in 30 ccm Alkohol langsam zusetzte. Die Temperatur wird dabei unter 0° gehalten. Bald scheiden sich sandige ziegelrote Kryställchen aus, die man absaugt und mit Eiswasser auswäscht. Die Substanz schmilzt unscharf bei 75—80°. Es ist nicht möglich, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen, da sie sich mit allen Lösungsmitteln unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

0.1946 g Sbst.: 21.4 ccm N (15°, 713 mm).

$C_{12}H_8BrO_3N_3$ . Ber. N 13.04. Gef. N 12.51.

Die Substanz bildet mit Naphthol und Naphthylamin momentan die entsprechenden Azofarbstoffe unter Regeneration von *p*-Nitrophenol. Verdünnte Salzsäure spaltet sie in Nitrophenol und *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid, Natriumäthylat dagegen zersetzt sie selbst bei —15° unter Stickstoffentwicklung.



Taucht man die *O*-Azoverbindung in einem Reagensglas kurze Zeit in ein vorgeheiztes Bad von 80°, so schmilzt sie und wird bald

darauf wieder fest. Die erkaltete Schmelze wurde zur Entfernung eines schmierigen Nebenproduktes mit Alkohol verrieben. Der Rückstand ist ein braunes Pulver, das aus Benzol in glänzenden braunroten Nadelchen krystallisiert, die bei 197° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Xylol und Äther.

0.2380 g Sbst.: 0.3923 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.2224 g Sbst.: 26.6 ccm N (15°, 713 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 44.72, H 2.18, N 13.04.

Gef. » 44.96, » 2.79, » 13.30.

Als *o*-Oxyazoverbindung ist die Substanz unlöslich in Natronlauge, dagegen löst sie sich in Natriumäthylat mit intensiv roter Farbe. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt der Azokörper wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rot-oranger Farbe.

Durch heiße Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure wird der Azokörper zu *p*-Bromanilin und 1.2.4-Diaminophenol reduziert, die als Chlorhydrate ausfallen. Das Bromanilin wurde in Form seiner Acetylverbindung identifiziert; für das Diaminophenol ist die Blaufärbung, die das Chlorhydrat auf Zusatz von Natronlauge an der Luft erfährt, äußerst charakteristisch.

### 627. H. Apitzsch: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone.

[III. Mitteilung; aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]  
(Eingeg. am 29. Oktober 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

In zwei früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Ketone der allgemeinen Formel R.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.R schwefelhaltige Körper entstehen, die als substituierte Ketodithiole des hypothetischen Penthiophens aufzufassen sind.

Neue Versuche haben inzwischen weiteres Beweismaterial für die Richtigkeit dieser Annahme erbracht. Ihr Verhalten gegen Halogenalkyle und gegen Säurechloride charakterisiert die Verbindungen bereits als Dithiole. Als solche erweisen sie sich unzweifelhaft Oxydationsmitteln gegenüber, von denen schwach wirkende (z. B. der Sauerstoff der Luft im Sonnenlicht) sie in Sulfide. kräftige (Wasserstoffsupper-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1599 [1904]; 38, 2888 [1905].