

nicht zu verkennende Analogie zeigen würde mit der Kurve des Palladiumwasserstoffs, entsprechend den neueren Untersuchungen von Hoitsema. Über das Wesen letzterer »Verbindung« sind bekanntlich zurzeit die Ansichten geteilt¹⁾.

Moskau, Drei-Bergen-Manufaktur, 6. 19. November 1968.

670. K. Auwers:

Bemerkung über »*o*-Azoverbindungen.«

(Eingegangen am 30. November 1908.)

Die im letzten Hefte dieser »Berichte« (S. 4012) veröffentlichte Arbeit von O. Dimroth und M. Hartmann »Über den Mechanismus der Kuppelungsreaktion« veranlaßt mich, darauf hinzuweisen, daß »*o*-Azoverbindungen« von der Art, wie sie jene Forscher aus *p*-Nitrophenol und Diazoniumlösungen erhalten haben, häufig entstehen, wenn man auf halogenierte Phenole ohne freie *o*- und *p*-Stellungen Diazoverbindungen einwirken läßt. Ich habe diese Tatsache vor etwa vier Jahren bei anderen Untersuchungen gemeinsam mit E. Rietz zufällig beobachtet, jedoch nur gelegentlich flüchtig erwähnt²⁾.

Diese Substanzen wurden ursprünglich nach dem von Bader³⁾ für die Bestimmung kleiner Mengen von Phenolen empfohlenen Verfahren dargestellt, d. h. durch Kuppelung der Phenole in verdünnter, sodaalkalischer Lösung mit einer gleichfalls verdünnten Lösung von diazotiertem *p*-Nitroanilin, doch zeigte es sich, daß ähnliche Körper auch bei Anwendung von Diazoniumchlorid entstanden. Die Arbeitsweise von Dimroth und Hartmann liefert die gleichen Produkte, wie nach dem Erscheinen ihrer Arbeit in einigen Fällen festgestellt wurde.

Bemerkt sei, daß manchmal die zunächst entstandenen Niederschläge allmählich ihre Farbe ändern, z. B. von Graugrün in Braunrot übergehen. Zusatz von Natronlauge bewirkt den Farbenumschlag sofort.

Da die damals in großer Zahl geprüften halogenierten Phenole mit besetzten *o*- und *p*-Stellungen ausnahmslos mit Diazoniumsalzen

¹⁾ Hoitsema, Ztschr. für phys. Chem. **17**, 41; Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., S. 409.

²⁾ Ann. d. Chem. **356**, 162 [1907].

³⁾ H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb., 1. Aufl., S. 306.

derartige Produkte lieferten, so handelt es sich um eine Reaktion von allgemeinerem Charakter. Auch einige Phenole mit anderen negativen Substituenten reagierten in gleicher Weise; in einigen Fällen, in denen die erwartete Umsetzung nicht, oder nicht sofort eintrat, ist dies vielleicht auf die Versuchsbedingungen zurückzuführen. Übrigens ist die Anwesenheit von negativen Substituenten nicht unbedingt erforderlich für das Zustandekommen der Reaktion, denn auch aus Mesitol lassen sich, wenn auch schwieriger, solche Verbindungen erhalten.

Die von uns dargestellten Körper sind im allgemeinen wesentlich beständiger als die von Dimroth und Hartmann beschriebenen Substanzen; vermutlich deshalb, weil sie sich nicht in echte Oxyazokörper umlagern können. So lassen sich unsere Verbindungen meist ohne Zersetzung in der Kälte in organischen Mitteln auflösen und aus diesen Lösungen wieder ausfällen; auch können sie in der Regel in trockenem Zustand anscheinend beliebig lange aufbewahrt werden. Dies scheint jedoch nur für die Produkte, die aus Phenolen mit negativen Substituenten entstanden sind, zu gelten; wenigstens beginnt das aus diazotiertem *p*-Nitroanilin und Mesitol erhaltliche Präparat sich rasch zu zersetzen, wobei der Geruch nach Nitrobenzol auftritt.

Auch die beständigsten dieser Verbindungen liefern jedoch sofort Azofarbstoffe, wenn man sie beispielsweise in essigsaurer Lösung mit Naphthylamin zusammenbringt, und zeigen im übrigen, wenn auch vielfach weniger leicht, die von Dimroth und Hartmann beschriebenen Zersetzungsreaktionen.

Trotz ihrer größeren Haltbarkeit pflegen die Präparate, die man durch Waschen mit Wasser von anhaftender Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet hat, nicht völlig rein zu sein, denn eine Anzahl von Brombestimmungen verschiedener Produkte lieferte Werte, die auch in den günstigsten Fällen um 1—2% von der Theorie abwichen, in anderen noch mehr. Versuche zu weiterer Reinigung haben wir in keinem Falle angestellt.

Auch die von Dimroth und Hartmann analysierte Verbindung scheint übrigens nur annähernd rein gewesen zu sein.

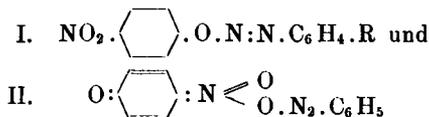
In historischer Hinsicht von Interesse ist die Tatsache¹⁾, daß in der Literatur als erster Vertreter der fraglichen Körperklasse das Einwirkungsprodukt von Diazoniumnitrat auf Pikrinsäure beschrieben worden ist, das sein Entdecker, J. H. Stebbins²⁾, allerdings als Oxyazokörper auffaßte. Die sehr explosive Verbindung wurde in Form

¹⁾ Den Hinweis darauf verdanke ich einer gefälligen Mitteilung von Hrn. P. Julius.

²⁾ Diese Berichte 13, 43 [1880].

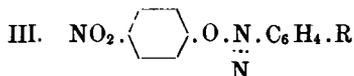
metallglänzender Prismen gewonnen und war, wie die Analysen erkennen lassen, völlig rein.

Für ihre aus *p*-Nitrophenol gewonnenen Produkte ziehen Dimroth und Hartmann die Formeln



in Betracht, von denen sie die erstere entschieden bevorzugen. In der Tat scheidet die zweite Formel aus, da ja auch Phenole ohne Nitrogruppe derartige Substanzen liefern.

Dagegen fragt es sich, ob nicht die Formel I durch das Symbol III



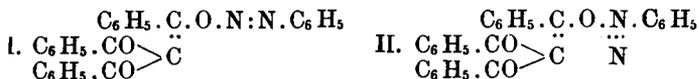
zu ersetzen ist, das entsprechend auf alle diese Verbindungen zu übertragen sein würde. Darnach würden diese Substanzen, wie ich bereits früher bemerkte, nichts anderes sein, als »salzartige Verbindungen der stark sauren (halogenierten) Phenole mit den Diazoniumbasen«.

Allerdings sagen Dimroth und Hartmann, daß diese Substanzen durchaus nicht den Charakter von Salzen besitzen, doch kann ich weder auf Grund der Angaben jener Forscher, noch meiner eigenen, freilich nur flüchtigen Bekanntschaft mit diesen Körpern diesem Ausspruch zustimmen. Schon die Darstellungsweise dieser Substanzen entspricht der Bildung eines schwer löslichen Ammoniumsalzes, etwa der des Ammoniumbitartrats, denn nach dem Dimrothschen Verfahren werden neutrale Diazoniumsalze in Gegenwart von Natriumacetat mit sauren Phenolen zusammengebracht¹⁾. Auf die zahlreichen Analogien, die — nach den eigenen Beobachtungen von Dimroth und Hartmann — im chemischen Verhalten dieser Phenolsalze und dem der Diazoniumsalze von Mineralsäuren bestehen, braucht nicht im einzelnen eingegangen zu werden; hervorgehoben sei nur, daß die Neigung zur Bildung solcher Verbindungen im allgemeinen um so größer zu sein scheint, je stärker sauer das betreffende Phenol ist,

¹⁾ Will man annehmen, daß bei der Dimrothschen oder der Baderschen Arbeitsweise die Diazoverbindungen zeitweise in der Form $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ vorhanden sind, so würde die Bildung der Diazoniumphenolate der bekannten Rückverwandlung der Isodiazoverbindungen durch Säuren in Diazoniumsalze entsprechen.

je mehr es sich also in seinem Charakter dem einer Mineralsäure nähert¹⁾.

Ich bin daher der Ansicht, daß alle diese Phenolabkömmlinge nicht »*O*-Azoverbindungen« im Sinne von Dimroth und Hartmann sind, sondern die Konstitution von Diazoniumsalzen besitzen, und möchte diese Anschauung auch auf die von jenen Chemikern aus Körpern vom Typus des Tribenzoylmethans gewonnenen Verbindungen ausdehnen. Alles, was diese Forscher zugunsten der Formel I und einer Parallele mit den Diazoäthern anführen, spricht ebenso sehr für die »Salz-Formel« II:

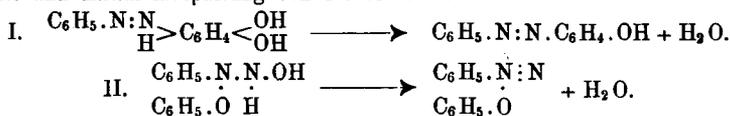


Überdies bietet diese Auffassung meines Erachtens die einfachste Erklärung dafür, daß von Keto-Enol-Desmotropen nur die saure Enolform, nicht das indifferente Keton mit der Diazolösung reagiert.

Eine weitere Frage ist, ob man auf Grund des bei bestimmten Phenolen unter besonderen Bedingungen beobachteten Auftretens dieser *O*-Azoverbindungen oder Phenoldiazoniumsalze und ihrer darauf folgenden Umlagerung den Schluß ziehen darf, daß die Bildung der echten Oxyazokörper stets nach diesem Schema verläuft, denn es ist ja bekannt, welchen außerordentlichen Einfluß die Konstitution sowohl des Phenols wie die der Diazoverbindung auf den Kuppelungsprozeß ausübt. Es wäre beispielsweise wohl denkbar, daß die beiden Prozesse: direkter Eintritt des Diazorestes in den Kern und Anlagerung an das Sauerstoffatom neben einander hergehen können, wobei bald der eine, bald der andere überwiegen oder praktisch ausschließlich erfolgen kann²⁾. Eine Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der sich isolier-

¹⁾ Während des Druckes dieser Mitteilung macht mich Hr. P. Jacobson freundlichst auf eine Arbeit von R. Hirsch (diese Berichte 23, 3705 [1890]) aufmerksam, in der die Einwirkung von Phenolen auf die Lösungen von Diazoniumsalzen beschrieben und die Entstehung von »Diazooxybenzolen« $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ angenommen wird. Die fraglichen Körper sind jedoch nicht isoliert worden, und es ist zweifelhaft, was bei den von Hirsch beschriebenen Erscheinungen vor sich geht.

²⁾ Faßt man auch die direkte Bildung eines Oxyazofarbstoffes in ihrer ersten Phase als eine Additionsreaktion auf, so findet bei beiden Prozessen zunächst eine Zusammenlagerung von 1 Mol. Phenol und 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ statt und darauf Abspaltung von 1 Mol. Wasser:



bare primäre Produkte unter solchen Bedingungen umlagern, unter denen die Bildung der Azofarbstoffe gewöhnlich erfolgt, würde in dieser Hinsicht von Wichtigkeit sein.

Die Fortführung seiner interessanten Untersuchungen wird es Hrn. Dimroth hoffentlich bald ermöglichen, die im Vorstehenden aufgeworfenen Fragen zu entscheiden.

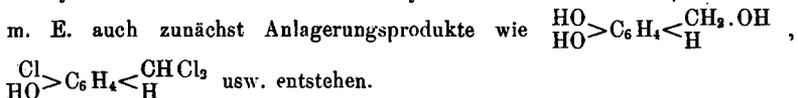
Greifswald. Chemisches Institut.

671. Joseph Gyr: Über Veresterung, Esterverseifung und Salzbildung bei arylierten Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben¹⁾.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

Die tertiären aromatischen Säuren, für welche in den letzten Jahren bequeme Darstellungsmethoden gefunden wurden²⁾, zeichnen sich in verschiedener Hinsicht durch ihr eigentümliches Verhalten aus. Sie sind meist sehr schwache Säuren, wie zuerst an der Triphenyl-essigsäure nachgewiesen wurde³⁾, während man im Gegenteil von dem Vorhandensein dreier Aryle eine stark acidifizierende Wirkung, ähnlich jener der Chloratome in der Trichloressigsäure, erwarten sollte; sie sind einer direkten Esterifikation mittels Alkohol und Salzsäure sehr schwer zugänglich; endlich spalten sie beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur oder beim Er-

Seitenstücke zur ersten Reaktion würden beispielsweise die gleichfalls unter dem Einfluß von Alkali verlaufenden Synthesen der Oxyalkohole oder Oxyaldehyde aus Phenolen und Formaldehyd oder Chloroform sein, bei denen m. E. auch zunächst Anlagerungsprodukte wie



¹⁾ Vergl. die gleich betitelt Habilitationsschrift, Freiburg (Schweiz) 1908.

²⁾ Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **36**, 145 [1903]; J. Schmidlin, ebenda **39**, 634 [1906]; **41**, 441 [1908]; Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4060 und 4063 [1907]; Bistrzycki und Nowakowski, ebenda **34**, 3063 [1901]; Bistrzycki und Wehrbein, ebenda **34**, 3079 [1901]; Geipert, ebenda **37**, 664 [1904]; v. Liebig, ebenda **36**, 3046, 3051 [1903]; Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 146 [1905]; Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 65 [1906]; Bistrzycki und Blaser, ebenda **41**, 692 [1908]; v. Liebig, ebenda **41**, 1645 [1908]; Ann. d. Chem. **360**, 206 [1908]; Tarczynski, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1904.

³⁾ Elbs und Tölle, Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 622 [1885].