

raschen Erhitzen gegen 224° und schmilzt bei 230° (korr.) unter Aufschäumen.

Das Tripeptid ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem etwas leichter. Hat es sich jedoch gelöst, so krystallisiert es erst nach beträchtlichem Einengen wieder aus. Beim langsamen Eindunsten einer stark eingengten, wäßrigen Lösung krystallisiert das Tripeptid in makroskopischen, zu Drusen vereinigten, derben Blättchen aus.

Quecksilbersulfatlösung fällt die wäßrige Lösung des Tripeptids. Phosphorwolframsäure (1 : 10) erzeugt eine im Überschuß des Lösungsmittels lösliche Fällung. Bei Zusatz einer verdünnten Tanninlösung tritt keine Fällung ein. Gesättigte Ammoniumsulfatlösung bewirkt in der konzentrierten Lösung eine flockige, zum Teil anscheinend krystallinische Ausfällung. Nach Neutralisation mit Ammoniak bewirkt Silbernitrat eine flockige Fällung. Glyoxylsäure-Reaktion positiv, Brom-Reaktion negativ. Nach Zusatz von Alkali und verdünnter Kupfersulfatlösung tritt Biuret-Reaktion ein (violettrot).

0.1510 g Sbst.: 0.3253 g CO<sub>2</sub>, 0.0937g H<sub>2</sub>O. — 0.1320 g Sbst., nach Kjeldahl verbrannt, erforderten 11.64 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Schwefelsäure.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (446.40). Ber. C 59.19, H 6.73, N 12.58.  
Gef. » 58.76, » 6.94, » 12.35.

Bestimmung des Drehungsvermögens.

0.2015 g Sbst., gelöst in 5 ccm *n*-Salzsäure; *d* = 1.045. Gesamtgewicht der Lösung 5.3069 g.  $[\alpha] = +0.69^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +17.4^\circ (\pm 0.2^\circ)$ .

### 345. G. Schroeter: Über die Hofmann-Curtiussche, die Beckmannsche und die Benzilsäure-Umlagerung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909; mitgeteilt i. d. Sitzung von Hrn. J. Houben.)

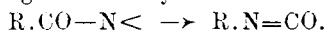
In einem Vortrage gelegentlich der vorjährigen Naturforscherversammlung in Köln<sup>1)</sup> habe ich kurz von einigen Versuchen Mitteilung gemacht, welche zur Aufklärung des Chemismus der intramolekularen Atomverschiebungen beitragen, welche man unter den Bezeichnungen der Hofmann-Curtiusschen, der Beckmannschen und der Benzilsäure-Umlagerungen zusammenzufassen pflegt. Dabei schien mir das wesentlichste Ergebnis dies zu sein, daß aus

<sup>1)</sup> Autoreferat s. Chem.-Ztg. 1908 Nr. 78: Methoden zur Bildung cyclischer Urethane.

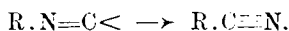
meinen Versuchen ein Parallelismus dieser verschiedenen Umlagerungen hervorging.

Von der Hofmann-Curtius-Beckmannschen Umlagerung sind bis in die neueste Zeit hinein verschiedene Auffassungen dargelegt worden<sup>1)</sup>, deren Bestreben darin gipfelte, für die vielgestaltigen Formen, in welchen man diese Umlagerungen im Laufe der Zeit kennen gelernt hat, eine möglichst einheitliche Formel — bei den verschiedenen Arten der Umsetzungen wesengleiche Zwischenprodukte aufzufinden.

Der Wahrheit am nächsten scheint mir J. Stieglitz<sup>2)</sup> gekommen zu sein, welcher das Gemeinsame der Hofmann-Lossen-Curtiuschen Umlagerungen im Auftreten eines Zwischenproduktes mit monovalentem Stickstoff sieht, dessen Valenzausgleichungsbestreben die eigentliche Umlagerung — in Isocyan säureester — veranlaßt:

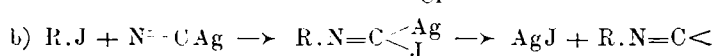
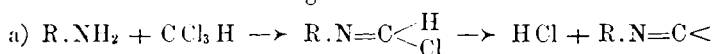


Nef befürwortet in einer Anmerkung<sup>3)</sup> zu der Stieglitzschen Abhandlung diese Auffassung, indem er darauf hinweist, daß sie in der Umwandlung der Isonitrile in Nitrile ihre Analogie findet:

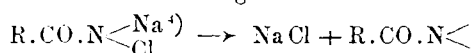


Auch die Bildung der Isonitrile und die der hypothetischen Zwischenprodukte mit monovalentem Stickstoff läßt sich meines Erachtens analog formulieren und zwar durch die folgenden Schemata:

#### 1. Bildung der Isonitrile:



#### 2. Umwandlung der Carbonsäurehaloidamide:



<sup>1)</sup> Vergl. die Literaturzusammenstellung diese Berichte **42**, 807 Anm. 1 [1909], sowie Wallach, Ann. d. Chem. **346**, 272 [1906].

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. **18**, 751 [1896]; **29**, 49 [1903].

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **18**, 753 Anm. [1896].

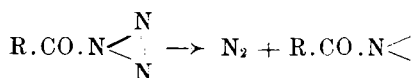
<sup>4)</sup> Stieglitz scheint geneigt zu sein, mit Hantzsch den Carbonsäureamidhaloidsalzen — und den analogen Salzen der Diacylhydroxamsäuren — die Formel  $R.C\begin{matrix} O \\ \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}\begin{matrix} Na \\ X \end{matrix}$  zu geben; ich bin der Meinung, daß die Formel

$R.CO.N<\begin{matrix} Na \\ X \end{matrix}$  mindestens gleichberechtigt ist; denn, wenn auch Desmotropie

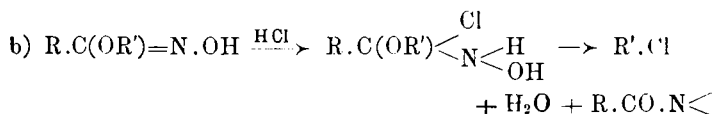
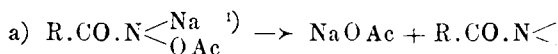
zwischen den freien Formen  $R.C\begin{matrix} OH \\ \text{N} \\ \text{N} \end{matrix}\begin{matrix} H \\ X \end{matrix}$  und  $R.CO.N<\begin{matrix} H \\ X \end{matrix}$  besteht, so ist noch

nicht gesagt, welche von den beiden Formen die stärker saure, salzbildende ist: daß nämlich auch H-Atome des Ammoniakrestes stark saurer Natur sein können, beweisen die Stickstoffwasserstoffsäure, die Tetrazotsäuren u. a. m.

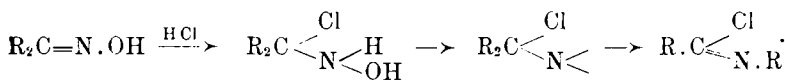
## 3. Umwandlung der Carbonsäureazide:



## 4. Umwandlung der Hydroxamsäurederivate:



## 5. Umwandlung der Ketoxime (Beckmanns Umlagerung):



## A. Die Hofmann-Curtiussche Umlagerung.

Diesen theoretisch plausiblen, experimentell aber noch wenig begründeten Formulierungen tritt neuerdings wieder H. Wieland<sup>2)</sup> mit einer etwas anderen Auffassung entgegen, indem er — nach dem Vorgehen von Hantzsch — als Zwischenprodukte dreigliedrige Ringssysteme  $\text{R.C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ , Nitriloxycle genannt, annimmt. Stieglitz (l. c.)

hat dieser Auffassung seinerzeit schon eine Reihe von Gründen entgegengestellt, und mir scheint, daß gerade Wielands Beschreibung der von ihm eingehender untersuchten Nitriloxycle ihre Annahme als Zwischenprodukte der Hofmann-Lossen-Curtiusschen Umlagerungen unwahrscheinlich macht; denn diese Nitriloxycle sind zwar leicht veränderliche Substanzen, aber ihre Veränderung besteht zunächst in Polymerisationen zu beständigeren Produkten, die nur zum Teil und erst bei höherer Temperatur (Kochen in Toluol oder Xylol) in Isocyanate umgelagert werden.

Die Bildung der Isocyanäureester als Zwischenprodukte der Hofmann-Lossen-Curtiusschen Umlagerung ist zwar meist angenommen, ihr Auftreten durch den penetranten Geruch vielfach wahrgenommen worden, aber niemals, soviel ich aus der Literatur ersehe, ist früher ihre Gewinnung in annähernd quantitativer Weise durchgeführt worden, vielmehr hat man sich mit der Isolierung ihrer vermeintlichen Umwandlungsprodukte begnügt.

<sup>1)</sup> Vergl. Fußnote 4, S. 2337.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 807 [1909].

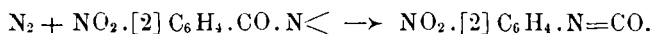
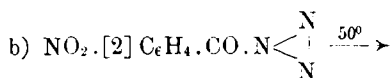
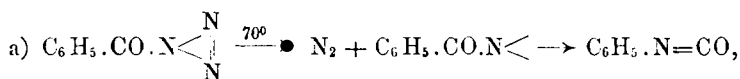
Es ist mir nun (in Gemeinschaft mit Hrn. Th. Wachendorff) sehr leicht gelungen, die schon seit fast 20 Jahren bekannten und vielseitig untersuchten Carbonsäureazide fast quantitativ in Stickstoff und Isocyan säureester zu zerlegen, indem ich sie in Benzollösung gelinde erwärmte.

#### Versuche.

a) 5 g Benzazid vom Schmp. 28° (also noch nicht ganz rein) wurden in 20 ccm Benzol gelöst und im Kohlensäurestrom erwärmt; die Zersetzung beginnt bei 70° und vollendet sich auch bei dieser oder wenig höherer Temperatur, wobei sich 785 ccm Stickstoff (bei 11° und 752 mm Druck), d. i. 97.1 % der Theorie, abspalten. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck fraktioniert und ergab nach Abtreiben des Benzols — mit dem sich immer etwas Cyanat verflüchtigt — 3.5 g Phenylisocyanat vom Sdp. 55° bei 13 mm Druck, d. i. eine Ausbeute von rd. 87 % der Theorie.

b) 4.8 g *o*-Nitrobenzazid vom Schmp. 37.5° wurden in 20 ccm Benzol gelöst und im Kohlensäurestrom erwärmt; die Zersetzung vollzieht sich bereits bei 50° und ergibt 615 ccm Stickstoff (bei 10° und 764 mm Druck) d. i. rd. 99 % der Theorie. Der feste Rückstand, 4.1 g, zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 40° des bekannten, früher aus *o*-Nitrophenylurethan dargestellten *o*-Nitro-phenylisocyanats<sup>1)</sup>, welches noch durch Umwandlung in *o*-Nitrophenylurethan, grünlich-gelbe Nadeln, Schmp. 58°, charakterisiert wurde.

Diese Vorgänge entsprechen also fast quantitativ den Schemata:



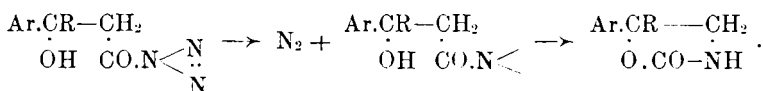
Wenn sich z. B. bei a) das Benzonitriloxyd als Zwischenprodukt bildete, wie Wieland (l. c.) annimmt, so müßte man nach den Angaben von Werner und Buss bezw. von Wieland über diesen Körper erwarten, daß dessen Polymerisationsprodukte: Diphenylglyoximperoxyd oder Tribenzonitriloxyd wenigstens teilweise aufzufinden gewesen wären: wir haben aber bei mehrfach wiederholten Versuchen, bei denen die Zersetzung des Benzazids bei möglichst

<sup>1)</sup> Swarts, Amer. Chem. Journ. 19, 310 [1897].

niedriger Temperatur durchgeführt wurde, neben dem Phenylisocyanat niemals feste Rückstände, sondern nur ganz geringe Mengen hochsiedender Öle aufgefunden.

Die angeführte Wielandsche Hypothese kann daher nicht zutreffend sein, und es bleibt somit nur noch die Stieglitzsche Anschauung übrig, welche durch unsere obigen Versuche bewiesen ist.

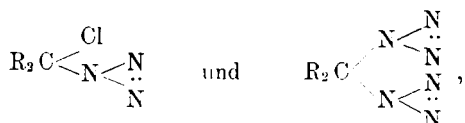
Die aus diesen Versuchen sich ergebende neue Methode zur Darstellung von Isocyansäureestern wird an weiterem Material geprüft. Mit großem Vorteil habe ich sie bisher zur Umwandlung der Azide von  $\beta$ -Phenyl-hydracrylsäuren verwenden können, die ich aus aromatischen Aldehyden und Ketonen mit Halogenessigestern und Magesium bezw. Zink erhielt<sup>1)</sup>. Diese Azide werden beim Erwärmen in Benzollösung sämtlich fast quantitativ in cyclische Carbaminsäureester umgewandelt:



Hierüber, sowie über die Umwandlung der Azide von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxysäuren habe ich ebenfalls in meinem zitierten Kölner Vortrage<sup>2)</sup> bereits Mitteilung gemacht.

### B. Die Beckmannsche Umlagerung.

Für die Beckmannsche Umlagerung hat Stieglitz ebenfalls schon vor 13 Jahren (l. c., S. 754) in einer Anmerkung die Auffassung dargelegt, welche ich oben im Formelschema wiedergab; aber auch hier fehlte bisher der experimentelle Beweis. Ich habe das Problem auf Grund folgender Erwägung zu lösen versucht: Es wird vielleicht schwierig sein, die hypothetischen Zwischenprodukte  $\text{R}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$  aus den Ketoximen zu erhalten und ihren Zerfall zu studieren; dagegen dünkte mir möglich, durch Umsetzung der Ketonchloride mit Metallaziden Azidchloride oder Diazide von Ketonen:

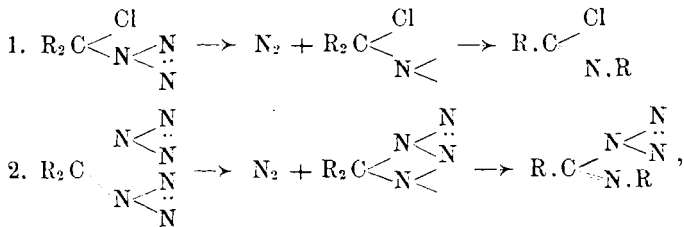


zu erhalten. Diese Körper konnten, ähnlich wie oben für die Carbonsäureazide nachgewiesen wurde, in Stickstoff und einem Molekelrest

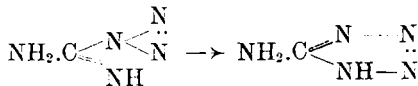
<sup>1)</sup> Vergl. G. Schroeter, diese Berichte **41**, 5 [1908] u. a. O.

<sup>2)</sup> Autoreferat Chem.-Ztg. **1908**, Nr. 78; die nähere Beschreibung meiner hierher gehörigen Versuche wird in einer ausführlicheren Abhandlung folgen.

mit monovalentem Stickstoff zerfallen, wodurch der für die Beckmannsche Umlagerung notwendige Strukturfall hergestellt war, entsprechend den Schemata:

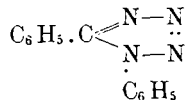


im Falle 1. waren also Alkylimidchloride, im Falle 2. Alkylimidazide von Carbonsäuren als Produkte der Reaktion zu erwarten; es war aber im Falle 2. weiterhin theoretisch vorauszusehen, daß die Alkylimidazide sich nochmals umlagern würden in die beständigen Tetrazole, ein Vorgang, der sich z. B. bei dem sehr leicht erfolgenden Übergang von Carbamidimidazid in Aminotetrazol:



vollzieht<sup>1)</sup>.

Die theoretischen Erwägungen scheinen mir durch das Experiment Bestätigung gefunden zu haben. Es ist mir freilich bis jetzt noch nicht gelungen, das Azidchlorid eines Ketons herzustellen<sup>2)</sup>, jedoch konnte ich aus Benzophenonchlorid ein zersetzliches, beim Erhitzen für sich über 150° explodierendes Öl herstellen, das z. T. aus dem Diazid des Benzophenons (Diphenylmethandiazid) bestand, und welches beim Erhitzen in Lösung unter Stickstoffentwicklung in einen wohlkrystallisierenden, beständigen, neutralen Körper übergeht, dessen Verhalten, Analysen und Molekulargewicht die Formel



sehr wahrscheinlich machen.

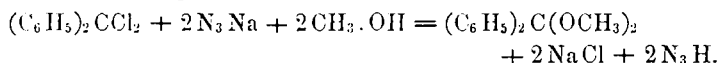
#### Versuche.

a) 10 g Benzophenonchlorid wurden in 80 g absolutem Methyloalkohol gelöst, mit Eis gekühlt und in kleinen Portionen mit 3 g trockenem Natriumazid versetzt; in dem Maße, wie sich das  $\text{N}_3\text{Na}$  löst,

<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch, Ann. d. Chem. **314**, 339 [1900].

<sup>2)</sup> Die Versuche setzte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Motschmann fort.

scheiden sich glänzende Krystallblättchen ab, deren Gewicht nach dem Absaugen und Trocknen 7 g betrug. Die Flüssigkeit roch stark nach Stickstoffwasserstoff, die Krystallmasse war stickstofffrei und bestand aus Chlornatrium und dem Dimethylacetal des Benzophenons,  $(C_6H_5)_2C(OCH_3)_2$ , Schmp. 107° (aus Äther umkrystallisiert). Die alkoholische Natriumazidlösung hatte also hier wie Natriumalkoholat gewirkt, entsprechend der Gleichung:



b) 5 g Benzophenonchlorid wurden in ca. 40 ccm Amyläther<sup>1)</sup> gelöst und mit ca. 7 g Silberazid, welches aus Natriumazidlösung gefällt und durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Äthyläther und Amyläther möglichst gereinigt war<sup>2)</sup>, versetzt und so lange digeriert, bis eine abfiltrierte Probe des Niederschlags nur noch aus Chlorsilber bestand. Die amylätherische Lösung roch nach Stickstoffwasserstoff, offenbar weil das Silberazid noch nicht völlig frei war von Wasser und Alkohol und ein Teil des Chlorids sich in Benzophenon und Chlorwasserstoff zersetzte, welcher letztere Stickstoffwasserstoff austrieb. Die abgesogene amylätherische Lösung wurde nun im Kohlensäure-Strom auf 150—160° erhitzt, dabei spalteten sich allmählich 200 ccm Stickstoffgas ab, d. i. ca. 33 % der Theorie nach der Gleichung:



Aus der dunkelgefärbten, amylätherischen Lösung krystallisierten beim Erkalten in noch bräunlich gefärbten Nadeln 1.3 g der neuen

<sup>1)</sup> Darstellung von Amyläther s. G. Schroeter und W. Sondag, diese Berichte **41**, 1921 [1908]; ich benutze diese Gelegenheit, um mein Bedauern auszusprechen, daß ich die Notiz von Wegscheider (Monatsh. für Chemie **21**, 634 [1900]) über die Bildung des Dibenzyläthers übersehen hatte; indessen spricht Wegscheider l. c. nur davon, daß es »nicht ausgeschlossen ist, daß sie (d. h. die zufällig bei einem Veresterungsversuch gemachte Beobachtung der Bildung des Benzyläthers) sich zu einer Darstellungsmethode ausarbeiten läßt.« Vergleiche man übrigens die Reihe: Mono-, Di- und Triphenylcarbinol, so zeigt sich deutlich der für die Ätherbildung erleichternde Einfluß der Phenylgruppen; man hätte daher aus der Bildung des Benzyläthers nicht ohne weiteres auf die allgemeinere Anwendbarkeit der Methode zur Darstellung von Äthern höherer Alkohole durch Erhitzen mit wenig Schwefelsäure schließen können.

<sup>2)</sup> Bei einigen Vorversuchen mit exsiccatorrocknem Silberazid hatte ich bessere Ausbeuten erhalten, nachdem aber bei einer Wiederholung des Versuches infolge der Unvorsichtigkeit eines Praktikanten eine größere Menge trocknes Azid sehr heftig explodiert war, wurde auf das Trocknen im Exsiccator verzichtet, wodurch natürlich die Ausbeute beeinträchtigt wird.

Verbindung, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in schönen, breiten, farblosen Nadeln vom Schmp. 146° erhalten wird.

0.1783 g Sbst.: 0.4604 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O<sup>1)</sup>. — 0.1840 g Sbst.: 41.75 ccm N (23°, 755 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.27, H 4.50, N 25.23.

Gef. » 70.43, » 4.96, » 25.24.

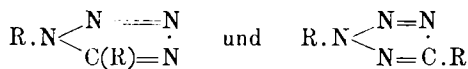
Mol.-Gew.-Bestimmung kryoskopisch in Eisessig<sup>1)</sup>:

1. 0.1679 g in 14.17 g CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H:  $\Delta = 0.203^\circ$ . — 2. 0.3298 g in 14.17 g CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H:  $\Delta = 0.382^\circ$ . — 3. 0.4628 g in 14.17 g CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H:  $\Delta = 0.527^\circ$ .

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Mol.-Gew. Ber. 222. Gef. 226, 238, 241.

Aus der amyliätherischen Mutterlauge wurden nach Abdestillieren des Amyliäthers unter vermindertem Druck noch ca. 2 g Benzophenon wiedergewonnen. Es war also rund  $\frac{1}{3}$  des Benzophenonchlorids zunächst in Benzophenondiazid, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>, und dieses in Stickstoff und den Körper (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CN<sub>4</sub>, und rund  $\frac{2}{3}$  in Benzophenon, N<sub>3</sub>H und AgCl, zerlegt worden.

Den Körper (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CN<sub>4</sub> halte ich, wie oben gesagt, für ein Tetrazolderivat; seine Benennung wird am besten gebildet nach der von mir im Anschütz-Schroeterschen »Lehrbuch der organischen Chemie« aufgestellten Systematik der Azole, der zufolge die beiden möglichen und bekannten Tetrazolformen

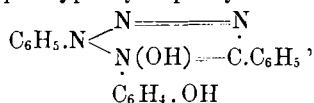


als Pyrro[*abb*<sup>1</sup>]triazole und Pyrro[*aba*<sup>1</sup>]triazole

unterschieden werden (vergl. X. Aufl., Bd. II, S. 701). Die neue Sub-

stanz C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N  $\begin{cases} \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{C(C}_6\text{H}_5) : \text{N} \end{cases}$  ist demnach als *N*, $\alpha^1$ -Diphenyl-pyrro-

[*abb*<sup>1</sup>]triazol zu bezeichnen; sie ist isomer mit dem von Wedekind<sup>2)</sup> durch Oxydation von *p*-Oxyphenyl-diphenyltetrazoliumhydroxyd,



mit Permanganat, sowie aus Guanazylbenzol, (H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>C)NH.N  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, durch

Oxydation mit salpetriger Säure oder Salpetersäure erhaltenen Diphe-

nyltetrazol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N  $\begin{cases} \text{N} = \text{N} \\ \text{N} = \text{C.C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , welches systematisch als *N*, $\beta^1$ -Diphe-

nylpyrro[*aba*<sup>1</sup>]triazol zu bezeichnen ist; abgekürzt kann man die

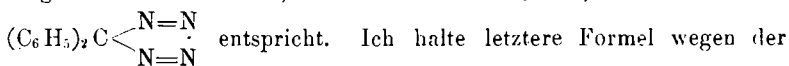
<sup>3)</sup> Diese Analyse, sowie die Mol.-Gew.-Bestimmung hat Hr. cand. chem. Volk im hiesigen Institut ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 1854 [1896]; **30**, 449 [1897].



beiden Isomeren wohl auch mit genügender Deutlichkeit als *N*, $\alpha$ -Diphenyltetrazol und *N*, $\beta$ -Diphenyltetrazol unterscheiden. In ihrer Beständigkeit und Neutralität gegen Basen und Säuren sind beide Körper sich ähnlich, jedoch schmilzt das neu aufgefundene *N*, $\alpha$ -Diphenyltetrazol (146°) 40° höher als das länger bekannte *N*, $\beta$ -Diphenyltetrazol (106°).

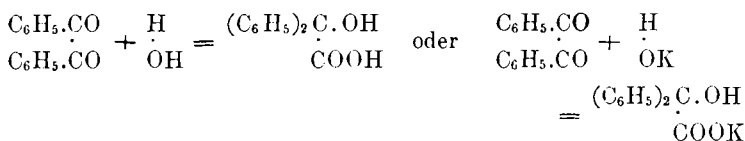
Als völlig einwandfrei darf man freilich die Formel des *N*, $\alpha$ -Diphenyltetrazols noch nicht ansehen; denn es ist immerhin mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Produkt  $(C_6H_5)_2CN_4$  der Formel



Beständigkeit des Produktes für unwahrscheinlich, da ein Körper dieser Struktur vermutlich mehr oder weniger leicht unter Stickstoff-Abspaltung in Benzophenonazin und Tetraphenyläthylen zerfallen sollte. Ich werde aber versuchen, den letzten Zweifel durch eine Synthese des *N*, $\alpha$ -Diphenyltetrazols vom Benzenylphenylimidchlorid aus über das Benzenylphenylhydrazidin zu lösen. Auch soll die oben angegebene Methode, welche mir den Schlüssel zur Erklärung der Beckmann'schen Umlagerung zu bieten scheint, an weiterem Material geprüft werden.

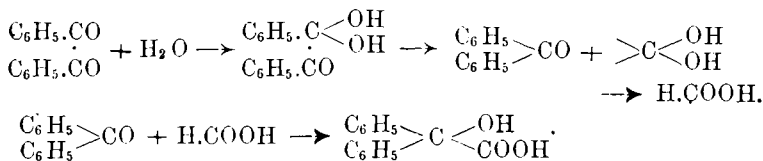
### C. Die Benzilsäure-Umlagerung.

Die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure wird meist unter Verzicht auf eine nähere Erklärung durch Umsetzungsgleichungen, wie



wiedergegeben.

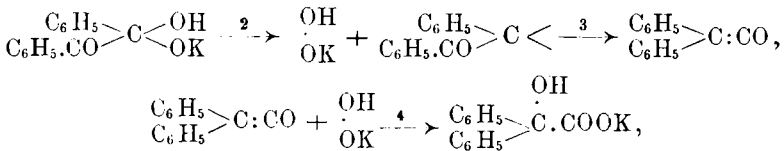
Eine Erklärung versucht J. U. Nef in einer seiner Abhandlungen über »das zweiwertige Kohlenstoffatom«<sup>1)</sup> in folgender Art zu geben:



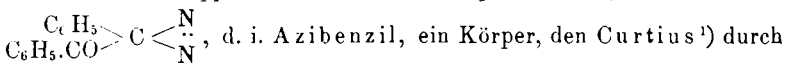
Diese Erklärung wird so lange verworfen werden müssen, als nicht nachgewiesen ist, daß sich Benzophenon und Ameisensäure in alkalischer Lösung zu Benzilsäure vereinigen. Darin wird man jedoch Nef beipflichten können, daß als erste Phase der Benzil-Umwandlung eine Addition von Wasser oder Kaliumhydroxyd an eine Carbonyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **298**, 372 [1897].

gruppe anzunehmen ist. Die weitere Umwandlung dürfte folgendermaßen zu formulieren sein:



d. h. ich nehme in 2. Phase eine Dissoziation in Kaliumsuperoxydhydrat und Phenyl-benzoyl-methylen, in 3. Phase eine durch das Valenzausgleichungsbestreben des letzteren wohl verständliche Umlagerung in Diphenylketen und in 4. Phase die Addition des abgespaltenen KOOH an das Diphenylketen unter Bildung des benzilsauren Kaliums an. Die Zwischenglieder dieser Reaktion — das Diphenylketen und das Kaliumsuperoxydhydrat — innerhalb der Kalischmelze festzuhalten, ist bei der bekannten großen Reaktionsenergie des Diphenylketens aussichtslos, durch eine andere Gestaltung der Reaktion ist es mir aber in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Wachendorff gelungen, das Diphenylketen in guter Ausbeute aus Benzil zu erhalten. Denkt man sich nämlich in dem hypothetischen Additionsprodukt von KOH an Benzil:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{C} \langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OK} \end{array} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \end{array}$  die OH- und OK-Gruppen durch ein Stickstoffpaar ersetzt, so erhält man

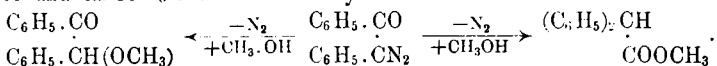


Umsetzung von Benzil mit Hydrazin zu Hydrazibenzil und Oxydation des letzteren mit Quecksilberoxyd erhalten hat, und der so bequem in guter Ausbeute darstellbar ist. Das Azibenzil, welches aus Äther rote, durchsichtige Krystalle bildet, verhält sich nach Curtius, Jay und Lang<sup>2)</sup> den aliphatischen Diazokörpern analog, indem seine Lösungen mit Chlorwasserstoff und mit Halogenen unter Stickstoff-Entwicklung Monochlordesoxybenzoin (Desylchlorid) und Dibrom- oder Dijoddesoxybenzoin (Desylenbromid oder Desylenjodid) liefern; auch beim Kochen mit Wasser und Alkohol entstehen stickstofffreie Produkte — jedoch nicht, wie erwartet, Benzoin und Benzoinäthyläther<sup>3)</sup> — sogar beim Liegen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **22**, 2161 [1889]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **44**, 182 [1891].

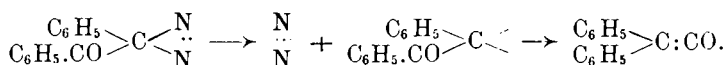
<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **44**, 546 [1891].

<sup>3)</sup> Nach unseren Versuchen entstehen aus Azibenzil und Methylalkohol bei gelindem Erwärmen im CO<sub>2</sub>-Strom ein Mol Stickstoff und ein im Vakuum destillierbares Produkt, das aus ca. 70 % Diphenyl-essigsäuremethyl-ester und ca. 30 % Benzoin-methyläther besteht:



im Exsiccator verlieren die Azibenzil-Krystalle allmählich Stickstoff und gehen in eine farblose, fast stickstofffreie Substanz über, die Curtius und Lang<sup>1)</sup> für Dibenzoylstilben halten.

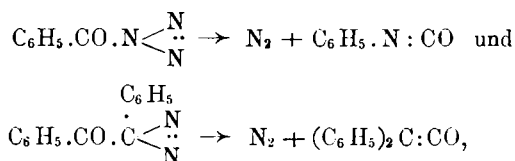
Auf Grund obiger theoretischen Erwägungen versuchten wir nun das Azibenzil in indifferenten Lösungsmitteln im Kohlensäurestrom zu spalten; der Erfolg entsprach den Erwartungen: es trat ein glatter Zerfall in Stickstoff und Diphenylketen ein:



### Versuch.

15 g Azibenzil, in 60 ccm Benzol gelöst, wurden im Kohlensäure-Strom auf 50—60° erwärmt; bei dieser Temperatur setzte die Stickstoff-Entwicklung ein, die nun spontan weitergeht und schließlich durch nochmaliges kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wird; die Menge des abgespaltenen Stickstoffs entsprach der Theorie. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert; nach Abtreiben des Benzols destillierten unter 17 mm Druck bei 151° 10 g Diphenylketen über, welches die bekannten, von Staudinger beschriebenen Eigenschaften zeigte; im Destillationskolben hinterblieb ein geringer Rückstand. — Der Versuch wurde mehrmals mit annähernd gleichen Ausbeuten wiederholt.

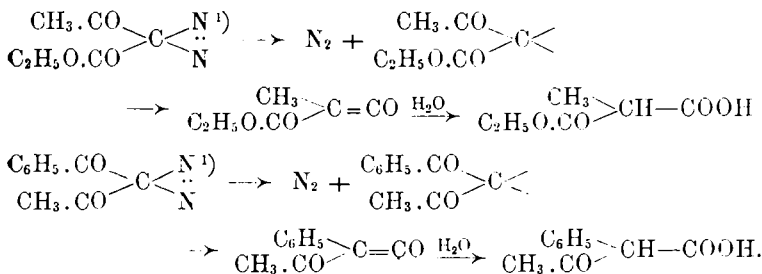
Dieses Resultat ist aus mehreren Gründen bemerkenswert. Denn abgesehen davon, daß, wie oben dargelegt, die Benzilsäure-Umlagerung, welche in ihrer Verallgemeinerung für viele Gebiete der organischen Chemie von Bedeutung geworden ist, in der vorliegenden Form auf ihren innersten Kern zurückgeführt ist, bietet sich hier eine noch bequemere Methode der Darstellung des Diphenylketens, als es die Staudingersche ist. Vergleicht man ferner die weiter oben beschriebene Zersetzung des Benzoylazids in Stickstoff und Phenylcyanat mit der hier beschriebenen Zersetzung des Azibenzils in Stickstoff und Diphenylketen:



so erkennt man den Parallelismus der Vorgänge, welcher die Ähnlich-

<sup>1)</sup> l. c. S. 550.





Alle diese Betrachtungen haben mich in Gemeinschaft mit meinen Schülern zu mancherlei Versuchen angeregt, welche aber noch nicht so weit abgeschlossen sind, daß sie ausführlichere Darlegungen gestatteten. Nur über eine Versuchsreihe möchte ich hier schon eine kurze Mitteilung machen.

In der Absicht, die »Benzilsäure-Umlagerung« der Hofmannschen Halogenamid-Umlagerung analog zu gestalten, suchte ich mir reine Monohalogen-desoxybenzoine (Desylhaloide) in größerer Menge zu beschaffen. Desylchlorid und Desylbromid sind bisher nur auf verhältnismäßig umständliche Weise hergestellt worden: Desylchlorid von Curtius und Lang aus Azibenzil mit Chlorwasserstoff (s. oben), Desylbromid in noch unreinem Zustande aus Desoxybenzoin<sup>2)</sup>. Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Carl Caspar gefunden, daß man Benzoin leicht und vollkommen in Desylchlorid umwandeln kann durch gelindes Erwärmen mit der äquivalenten Menge Thionylchlorid; die so erhaltene Substanz erwies sich identisch — soweit die kurzen Literaturangaben einen Vergleich gestatten — mit dem von Curtius und Lang aus Azibenzil erhaltenen Körper. Die Schmelzpunktangabe 65° von Curtius und Lang ist etwas zu niedrig; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol fängt das Desylchlorid bei 66° an zu erweichen und schmilzt klar bei 68.5°; die so gereinigte Substanz wurde analysiert<sup>3)</sup>:

0.2409 g Stbst : 0.0365 g Cl, 0.1073 g H<sub>2</sub>O, 0.6452 g CO<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 72.89, H 4.78, Cl 15.40.

Gef. » 73.03, » 4.89, » 15.11.

<sup>1)</sup> Diese Formulierungen scheinen mir das Verhalten dieser Diazoanhydride mindestens ebenso gut zu erklären, wie die von L. Wolff bevorzugten:  $\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{O} \\ \vdots \\ \text{Y}-\text{C}-\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array}$ ; vielleicht ist Desmotropie zwischen beiden Formelbildern anzunehmen.

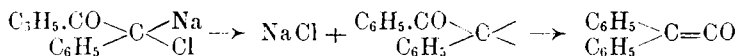
<sup>2)</sup> Knövenagel, diese Berichte **23**, 1355 [1888].

<sup>3)</sup> Von Hrn. cand. chem. Volk nach dem Verfahren von Dennstedt.

Merkwürdig ist das Verhalten des Desylchlorids beim Erhitzen: destilliert man es unter vermindertem Druck, so bildet es unter nur geringer Zersetzung einen grünen Dampf, der sich zu einer grünen Flüssigkeit verdichtet, die beim Erstarren ihre Farbe größtenteils wieder verliert, jedenfalls erhält man durch Umkrystallisieren aus Alkohol wieder farbloses reines Desylchlorid. Worauf dieser Farbenwechsel beruht, der an das Verhalten der Nitrosokörper in festem, flüssigem und dampfförmigem Zustande erinnert, wird näher untersucht werden.

Bringt man Desylchlorid in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Natrium zusammen, so entwickelt sich alsbald Wasserstoff, und beim Erwärmen wird das Natrium unter Bildung eines Natriumsalzes aufgezehrt. Führt man die Reaktion in Benzollösung aus, so geht beim Erhitzen eine weitere Veränderung vor sich: man beobachtet Rotfärbung der Flüssigkeit und des Salzes; später verschwindet die Farbe wieder. Schüttelt man nun mit Wasser aus, so geht in letzteres ein Gemisch von Chlornatrium und dem Natriumsalz einer in kaltem Wasser unlöslichen, aus heißem Wasser in schönen Nadeln krystallisierenden Säure, welche bei  $140^{\circ}$  schmilzt und mit konzentrierter Schwefelsäure die Benzilsäure-Reaktion gibt, aber, wie auch die Titration zeigt, nicht reine Benzilsäure, sondern wohl ein Gemisch letzterer mit Diphenylessigsäure ist. In der Benzollflüssigkeit bleibt ein neutrales Öl gelöst.

Diese vorläufigen Versuche zeigen, daß das Desylchlorid, wie Desoxybenzoin, ein Natriumsalz bildet, welches beim Erwärmen in Benzollösung zum Teil Chlornatrium abspaltet, wahrscheinlich dem Schema:



entsprechend; die Reaktion verläuft aber nicht quantitativ in dieser Richtung, sondern gestaltet sich verwickelter. Weitere Versuche, die im Gange sind, werden diese Verhältnisse aufklären.