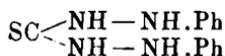


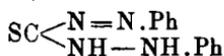
498. Eug. Bamberger: Über Cazenueves Diphenyl-carbodiazon und das Diphenyl-carbazon.

(Eingegangen am 25. November 1911.)

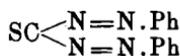
Den von E. Fischer<sup>1)</sup> entdeckten Phenylhydrazin-Abkömmlingen



*Diphenylsulfocarbazid*

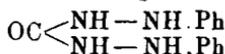


*Diphenylsulfocarbazon*

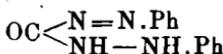


*Diphenylsulfocarbodiazon*

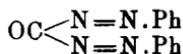
ist später von anderer Seite eine Reihe anscheinend analoger Sauerstoffverbindungen



*Diphenylcarbazid<sup>2)</sup>*



*Diphenylcarbazon<sup>2)</sup>*

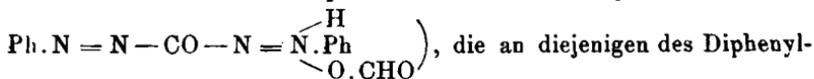


*Diphenylcarbodiazon*

hinzugefügt worden, deren letztes Glied Cazenueve durch Oxydation von Diphenyl-carbazid oder Diphenyl-carbazon erhalten und als »Diphenyl-carbodiazon« beschrieben hat<sup>4)</sup>. Die Wahl des Namens läßt vermuten, daß der Entdecker die Entstehungsart und die Analogie mit Fischer-Besthorns Diphenyl-sulfo-carbodiazon für genügend hielt, um die Substanz ohne weitere Begründung als  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \\ \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \end{array}$  zu formulieren. War doch zu erwarten, daß ein durch Oxydation eines Hydrazo-Körpers dargestellter Stoff die dem letzteren entsprechende Azo-Verbindung sein würde.

Das »Diphenyl-carbodiazon« wird etwa folgendermaßen gekennzeichnet: farblose Krystalle, schmilzt nicht, zersetzt sich beim Erwärmen schon unter 100° lebhaft wie Diazonium-Verbindungen, löst sich nicht in Äther, dagegen in kochendem Wasser und wird durch alkoholische Alkalien zu dem (in Ätzlaugen mit tieferer Farbe löslichen) Diphenyl-carbazon reduziert.

Gewisse Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-säure) verbinden sich mit ihm leicht zu äquimolekularen Additionsprodukten (z. B.



carbazids (z. B.  $\text{Ph} \cdot \text{NH} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH} \cdot \text{Ph}$ ,  $\text{H} \cdot \text{COOH}$ )<sup>5)</sup> erinnern. Brom erzeugt eine Verbindung  $\text{Ph} \cdot \text{NBr} - \text{NBr} - \text{CO} - \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph}$ , die unter der Einwirkung von alkoholischem Kali in Diphenyl-carbazon übergeht.

<sup>1)</sup> A. 190, 118 [1878]; E. Fischer und Besthorn, A. 212, 318, 321.

<sup>2)</sup> Skinner und Ruhemann, B. 20, 3327 [1887]; Heller, A. 263, 273; Cazenueve und Moreau, Bl. [3] 23, 51 [1900].

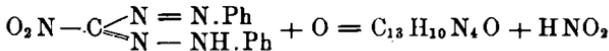
<sup>3)</sup> Heller, A. 263, 274; Cazenueve, Bl. [3] 23, 592 [1900].

<sup>4)</sup> Bl. [3] 25, 375 [1901]. <sup>5)</sup> Cazenueve, B. [3] 25, 450 [1901].

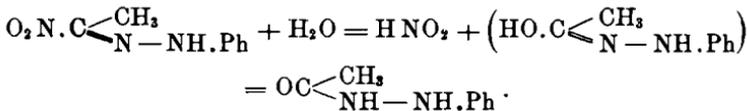
Ich habe die wesentlichen Eigenschaften des »Diphenyl-carbodiazons« hier mitgeteilt, um dem Leser den Vergleich mit einer Substanz zu ermöglichen, die ich mit Hrn. K. Blaskopf vor 18 Jahren aus Nitro-formazyl und Eisessig dargestellt, als Betain des Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyds bezeichnet und im August 1898 — also 3 Jahre vor Cazeneuves Publikation — auf der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Bern zum Gegenstand eines Vortrags gemacht habe. Der Inhalt desselben ist im Genfer Arch. Sc. phys. nat.<sup>1)</sup> in stark verkürzter Form wiedergegeben und im Chem. Zentralbl. des Jahres 1898<sup>2)</sup> referiert. Hr. Cazeneuve hat diese Mitteilungen offenbar übersehen, sonst hätte er die Identität des »Diphenyl-carbodiazons« mit dem Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain und damit zugleich eine andere Formel des »Diphenyl-carbodiazons« in Erwägung gezogen.

Um die Beobachtungen Cazeneuves zu ergänzen und vor allem in anderer Beleuchtung darzustellen, seien die im hiesigen Laboratorium ermittelten, das Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain betreffenden Tatsachen kurz mitgeteilt:

Durch Erhitzen des roten Nitro-formazyls<sup>3)</sup> mit Eisessig erhält man gemäß der Gleichung:



eine farblose Substanz, deren Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$  sich auf Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen<sup>4)</sup> gründet. Das für die Oxydation erforderliche Sauerstoffatom wird dem Nitro-formazyl selbst in Form von salpetriger Säure (bezw. Acetylnitrit oder Nitro-acetyl) entnommen, welche bei diesem Vorgang reduziert wird; daher die Entwicklung von Stickoxyd, daher auch die Erhöhung der Ausbeute, wenn man dem Eisessig von vornherein Amylnitrit zufügt. Die Reaktion entspricht ihrem Wesen nach der hydrolytischen Zerlegung der Aryl-azo-nitro-paraffine in salpetrige Säure und  $\beta$ -Acyl-phenylhydrazine<sup>5)</sup>:



<sup>1)</sup> [4] 6, 384 [1898].

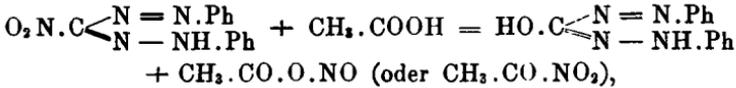
<sup>2)</sup> II, 1050.

<sup>3)</sup> Über Nitro-amino-oxy-mercapto-formazyl werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung berichten und dabei nochmals auf das Oxy-diphenyl-tetrazolium-betain eingehender zurückkommen.

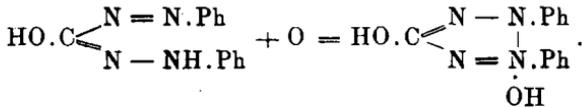
<sup>4)</sup> Von Hrn. Blaskopf schon vor 18 Jahren ausgeführt.

<sup>5)</sup> Bamberger, B. 31, 2626 [1898]. Die Beschreibung der Substanz ist im Einverständnis mit mir von den HHrn. O. Schmidt und H. Levin-

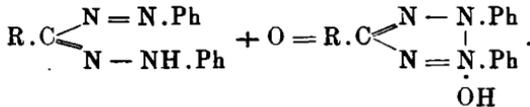
Man kann nämlich annehmen, daß das Nitro-formazyl zunächst hydrolytisch (bezw. acetolytisch) in Oxy-formazyl und salpetrige Säure (bezw. Acetylnitrit oder Nitroacetyl) zerfällt:



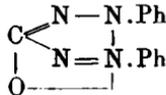
und daß die auf solche Weise in Freiheit gesetzte Nitroso- oder Nitro-Verbindung das Oxy-formazyl zu Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd oxydiert<sup>1)</sup>:



Ein derartiger Vorgang wäre nichts grundsätzlich Neues; er hat sein Gegenstück in der von Pechmann entdeckten Umwandlung der Formazyl in Tetrazolium-Basen<sup>2)</sup>:



Das aus Nitro-formazyl und Eisessig entstehende Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd wird indes nicht als solches erhalten, da es freiwillig in sein betainartiges Anhydrid:



übergeht, eben jene Substanz  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ .

Die Bildung des Oxy-diphenyl-tetrazolium-betains erfolgt, wenn Nitro-formazyl mit Eisessig gekocht wird, bis die rote Farbe der Lösung stark abgeblaßt ist. Alsdann entfernt man den Eisessig und krystallisiert den Rückstand aus kochendem Wasser um oder reinigt ihn durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther. Ein Zusatz von Amylnitrit zur Eisessiglösung steigert nicht nur die Ausbeute erheblich, sondern benimmt der Reaktion auch ihre (bisweilen empfindlichen) Launen.

stein in ihre (Züricher) Dissertationen (1898 bezw. 1901) aufgenommen worden. Genaueres findet man in den Dissertationen der HHrn. R. Padova (1903) und E. Ormerod (1905).

<sup>1)</sup> Die Reihenfolge der Einzelreaktionen kann auch — was im Prinzip auf dasselbe herauskommt — die umgekehrte sein, d. h. es kann erst Oxydation zum Tetrazoliumhydroxyd und dann Hydrolyse erfolgen.

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Runge, B. 27, 323 und 2920 [1894].

$C_{13}H_{10}N_4O$ . Ber. C 65.54, H 4.20, N 23.53.  
 Gef » 65.98, 65.55, » 4.16, 4.18, » 23.79, 23.73.  
 Mol.-Gew. Ber. 238. Gef. 204, 217.

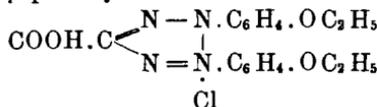
Auch für diesen Vorgang lassen sich bekannte Analogien aus dem Tetrazolium-Gebiet heranziehen: Diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-carbonsäure (bezw. deren Salze und Ester),  $COOH.C \begin{matrix} \diagup N-N.Ph \\ | \\ \diagdown N=N.N.Ph \\ | \\ OH \end{matrix}$

anhydriert sich sehr leicht zu dem Betain<sup>1)</sup>:  $C \begin{matrix} \diagup N-N.Ph \\ | \\ \diagdown N=N.N.Ph \\ | \\ CO-O \end{matrix}$ ; die Lös-

sung der aus dem Esterchlorid  $COOC_2H_5.C \begin{matrix} \diagup N-N.Ph \\ | \\ \diagdown N=N.N.Ph \\ | \\ Cl \end{matrix}$  mit Silber-

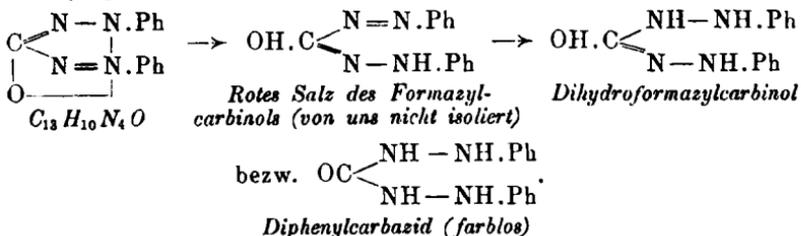
oxyd bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Ammoniumbase,  $COOC_2H_5.C \begin{matrix} \diagup N-N.Ph \\ | \\ \diagdown N=N.N.Ph \\ | \\ OH \end{matrix}$  enthält neben dieser bereits das Betain;

das Chlorid der Di-*p*-phenetyl-tetrazolium-carbonsäure:



wird schon durch kaltes Wasser in Salzsäure und das entsprechende Betain zerlegt<sup>2)</sup>.

Fügt man zur farblosen Lösung von  $C_{13}H_{10}N_4O$  *sehr wenig* Ammonsulfid, so färbt sie sich in wenigen Minuten tiefrot, um auf Zusatz von mehr Schwefelammonium wieder zu verblassen; die hinreichend entfärbte Flüssigkeit enthält nunmehr Diphenylcarbazid, das Hr. Ormerod in reinem Zustand isoliert und mit einem Vergleichspräparat identifiziert hat:



<sup>1)</sup> l. c. 2923, 2925, 2926.

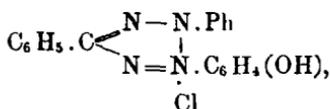
<sup>2)</sup> v. Pechmann und E. Wedekind, B. 28, 1692 [1895]; ähnlich leicht erfolgende Betainbildungen B. 28, 1693, 1694 [1895].

Diese Reduktion entspricht wiederum dem Verhalten der Tetrazolium-Salze, die durch Schwefelammonium zu Formazylen desoxydiert werden.

Am bezeichnendsten für  $C_{13}H_{10}N_4O$  ist sein Verhalten gegen gewisse Mineralsäuren und Salze. Ihnen gegenüber zeigt es den Charakter einer Base. Seine wäßrige, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung gibt mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Übermangansäure, Überchlorsäure Jodwasserstoffsäure, Wasserstofftrijodid, Bromwasser, Chloroplatinsäure, Chlorogoldsäure, Mercurichlorid und Salzsäure usw. farbige<sup>1)</sup> Niederschläge. Einzelne sind analysiert; die Zusammensetzung des Chlorids und Pikrats entspricht den Formeln  $C_{13}H_{11}N_4OCl$  bezw.  $(C_{13}H_{10}N_4O)_2$ ,  $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ , diejenige des Chloroplatinats und des Quecksilbersalzes den Formeln  $(C_{13}H_{11}N_4O)_2PtCl_6$  bezw.  $(C_{13}H_{11}N_4O)_2HgCl_4$ .

Ähnliche Reaktionen zeigen die Tetrazoliumsalze<sup>2)</sup>; auch von ihnen ist angegeben, daß sie schwer lösliche, gelbe Jodide bilden.

Es erscheint auffallend und dem Verhalten der meisten Tetrazolium-Basen widersprechend, daß das Chlorhydrat von  $C_{13}H_{10}N_4O$ , von Hrn. Padova durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-alkoholische Lösung dargestellt, durch Wasser hydrolytisch zerlegt wird, also stark sauer reagiert. Als  $C_{13}H_{10}N_4O$  aus kochender, mäßig konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert wurde, schossen beim Erkalten weiße Nadelchen an, die 8.21 % bezw. 8.32 % Chlor enthielten — für das Chlorhydrat von  $C_{13}H_{10}N_4O$  berechnen sich 12.9 % — und sich als Gemisch von  $C_{13}H_{10}N_4O$  und seinem salzsäuren Salz erwiesen; das Präparat war 24 Stunden im Vakuum-exsiccator aufbewahrt worden. Aber abgesehen davon, daß auch *p*-Monooxy-triphenyl-tetrazoliumchlorid,



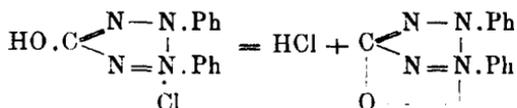
nach E. Wedekind durch Wasser (in der Hitze sogar weitgehend<sup>3)</sup> hydrolytisch gespalten wird, scheint mir diese Eigenschaft der Formel eines Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-Betains nicht zu widersprechen. Wie bereits angeführt, zeigen die Pechmannschen Tetrazolium-carbonsäuren ausgesprochene Neigung zur Betainbildung; es

<sup>1)</sup> Nur das Perchlorat ist farblos, das Jodid gelb. In den meisten Fällen wurde eine bei Zimmertemperatur gesättigte, bisweilen eine unmittelbar vorher bereitete, übersättigte, wäßrige Lösung von  $C_{13}H_{10}N_4O$  benutzt

<sup>2)</sup> Selbstredend auch Salze anderer Basen.

<sup>3)</sup> Privatmitteilung von E. Wedekind, siehe B. 29, 1854 [1896].

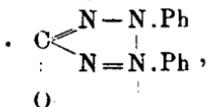
kann daher nicht überraschen, daß dieselbe Erscheinung auch im Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd zutage tritt — und zwar in solchem Grade, daß diese Verbindung auch ohne äußeren Anstoß die Elemente des Wassers verliert. Ich glaube, daß das Chlorid des Betains nur deshalb als Salz einer schwachen Base *erscheint*, weil die Dissoziation



ungemein leicht stattfindet — gerade so, wie das an sich stark basische Ammoniumhydroxyd lediglich wegen seines Zerfalls in Ammoniak und Wasser den Charakter einer Base von geringer Affinitätsgröße vortäuscht.

Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, ist das Produkt der Einwirkung von Eisessig auf Nitroformazyl,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ , trotz der sauren Reaktion seiner Salze unbedenklich als Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-Betain anzusprechen. Daß es beim trocknen Erhitzen nicht den Geruch des Azobenzols<sup>1)</sup> (wie so viele Tetrazolium-Salze), sondern den des Diphenyls entwickelt, spricht nicht dagegen, da Pechmann dieser Ausfallserscheinung auch bei notorischen Tetrazoliumsalzen begegnet ist<sup>2)</sup>.

Die anfangs erwähnten Eigenschaften des »Diphenyl-carbodi-azons«,  $\text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \\ | \\ \text{N} = \text{N} \cdot \text{Ph} \end{array}$ , und des Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betains,



stimmen so auffallend überein, daß ich bei der Lektüre von Cazeneuves Abhandlung an der Identität beider Stoffe nicht zweifelte und den unmittelbaren Vergleich unterlassen hätte, wären nicht folgende Unstimmigkeiten übrig geblieben:

1. Nach Cazeneuve zersetzt sich das Diphenyl-carbodi-azons schon unter  $100^\circ$  lebhaft wie Diazonium-Verbindungen (explosionsartig), während unser Betain bei dieser Temperatur unversehrt bleibt und erst bei  $178^\circ$  plötzlich und sehr scharf — ebenfalls ohne zu schmelzen — detoniert, so daß man statt von einem Zersetzungs-besser von einem Knallpunkt sprechen kann. Die Erscheinung ist

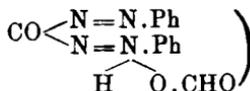
<sup>1)</sup> v. Pechmann und Runge, B. 27, 2922 [1894].

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 2925.

sehr von äußeren Umständen (Erhitzungsgeschwindigkeit, Weite des Röhrchens, Dichtigkeit der Krystalle usw.) abhängig, so daß sie um etliche Grade früher oder auch später eintreten kann. Bei 100° aber findet nicht die geringste Zersetzung statt; selbst eine 80 Minuten auf dieser Temperatur gehaltene Probe war äußerlich unverändert und detonierte<sup>1)</sup> genau wie das nicht erhitzte Präparat bei 178°. Ist die Substanz zu einer Pastille zusammengepreßt, so explodiert sie auch durch Schlag.

Die Angabe Cazeneuves beruht vielleicht auf einem Schreib- oder Druckfehler.

2. Cazeneuve berichtet von der Fähigkeit des »Diphenyl-carbodiazons«, sich mit gesättigten Fettsäuren zu Verbindungen zu vereinigen, die er als Salze (z. B. als



formuliert, erwähnt aber nichts von dem viel näher liegenden Verhalten gegen einfache und komplexe Mineralsäuren, Sublimat, Kaliumjodid usw., durch das sich das »Diphenyl-carbodiazon« so bestimmt als verkappte Base zu erkennen gibt.

Um jeden Zweifel zu heben, habe ich das von meiner Assistentin Frl. Dr. Finkelstein nach Cazeneuves Vorschrift dargestellte Diphenyl-carbodiazon direkt mit dem Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betain verglichen und in jeder Beziehung völlige Übereinstimmung festgestellt.

Ich kehre zu der anfangs aufgeworfenen Konstitutionsfrage zurück. Ist die fragliche Verbindung Diphenyl-carbodiazon, was Cazeneuve für unzweifelhaft hält, oder ist sie das Betain des Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyds? Ich glaube, die Antwort bereits in den vorangehenden Ausführungen gegeben zu haben. Das chemische und auch physikalische Verhalten (Löslichkeit in warmem Wasser, Unlöslichkeit in Äther und Benzol) ist so, wie man es von einem »inneren« (betainartigen) Salz erwarten darf. Die Farblosigkeit ist mit dem Symbol einer Tetrazo-Verbindung  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \\ \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \end{array}$  schlechterdings unvereinbar. Die in so großer Zahl bekannten »gemischten« Azo-Verbindungen sind meines Wissens ausnahmslos farbig:

<sup>1)</sup> Da das Schmelzröhrchen bei der Bestimmung häufig herausgeschleudert und Teile der Heizflüssigkeit verspritzt werden, beobachtet man hinter einem Glasfenster. Einmal wurde durch die Mitte des Bodens des Heizbechers ein kreisrundes Loch geschlagen.

Ph.N=N.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Ph—N=N.CO.NH<sub>2</sub>, Ph.N=N.CO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>.N=N.CO.NH<sub>2</sub>, Ph.N=N.CO.NH.Ph, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N=N.CO.NH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N=N.C(:NH).COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> usw. sind rot, O<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N=N.COOK, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.N=N.C(:NH).COO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> braun oder rotbraun, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.N=N.COOK, Ph.N=N.COONa, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl.N=N.COOK, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>.N=N.COOK gelb usw.<sup>1)</sup> Selbst die rein aliphatischen Azoverbindungen sind nach Thieles bekannten Untersuchungen schwach gelb.

Auch die große Beständigkeit gegen Mineralsäuren ist mit der Annahme einer gemischten Azo-Verbindung kaum zu vereinigen, entspricht dagegen den bei Tetrazolium-Salzen gemachten Erfahrungen<sup>2)</sup>. Hr. Ormerod erhitzte das Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betain zwei Stunden mit verdünnter Salzsäure auf 160°, ohne erhebliche Zersetzung feststellen zu können; ich wiederholte den Versuch mit rauchender Säure bei 120° (eine Stunde) und fand, daß der Rohrinhalt, nachdem die Salzsäure durch Eindampfen fast ganz entfernt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert war, aus kaum verändertem Betain<sup>3)</sup> bestand.

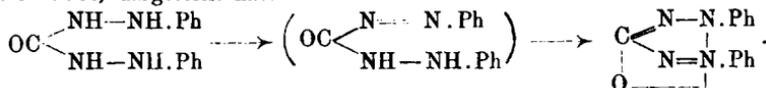
Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unverändert (farblos) auf; die beim Verdünnen mit Wasser klar bleibende Flüssigkeit scheidet unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen auf Zusatz gesättigter Natriumacetat-Lösung das Betain in weißen Nadeln wieder aus (Knallpunkt 178°)<sup>4)</sup>. —

<sup>1)</sup> Vergl. E. Fischer, A. 190, 127, 110. O. Widman, B. 28, 1925 [1895]. Hantzsch und Schultze, ibid. 2073; J. Thiele, ibid. 2599. Die äußerst zersetzliche und nicht rein isolierte Tribromphenylazocarbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>.N=N.CO.OH, wird von Widman (loc. cit. 1930) als »gelblich-weiß« bezeichnet. Wie mir Hr. Widman freundlichst mitteilt, ist die aus nicht allzu verdünnter Lösung ausgefällte Säure gelb.

<sup>2)</sup> v. Pechmann und Runge, B. 27, 2922 [1894].

<sup>3)</sup> Es enthielt etwas qualitativ nachgewiesenes, nicht ionisierbares Chlor, aber so wenig, daß weder der bei 178° liegende Knallpunkt noch die übrigen Eigenschaften verändert waren.

<sup>4)</sup> Schließlich erwähne ich noch, daß Hr. Ormerod das Oxy-diphenyl-tetrazoliumhydroxyd-Betain auch durch Oxydation von Diphenyl-carbazid mit Amylnitrit oder mit acetonischem Kaliumpermanganat (übrigens noch auf andere Weise) dargestellt hat:



Das Verfahren ist demjenigen Cazeneuve's<sup>5)</sup> ähnlich, der das Diphenyl-carbazid mit wäßrigem Silberacetat oxydierte. Alle diese Methoden sind brauchbar; zur Darstellung eignet sich besonders die Behandlung von Nitroformazyl mit Eisessig und Amylnitrit.

<sup>5)</sup> Bl. [3] 25 375 [1901].

Ich nahm nicht eher Stellung zu Cazeneuves Arbeit, weil ich (durch einen Zufall) erst kürzlich — Ende Oktober 1911 — von derselben Kenntnis erhielt; meinen Schülern R. Padova und E. Ormerod, die in ihren 1902 bzw. 1905 erschienenen Dissertationen u. a. auch das Oxy-diphenyl-tetrazolium-Betain behandelt haben, war die Abhandlung des französischen Forschers ebenfalls entgangen.

#### Zur Formel des Diphenyl-carbazons.

Dieser Körper ist zuerst von G. Heller<sup>1)</sup> durch Oxydation von Diphenyl-carbazid mit alkoholischem Kali und Luft erhalten, aber kaum untersucht worden; wegen der Analogie mit dem Diphenyl-sulfocarbazon von E. Fischer und Besthorn<sup>2)</sup> gibt ihm der Entdecker die Formel  $\text{OC} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{Ph}$ , die Cazeneuve<sup>3)</sup> mit Recht übernimmt. Wie Hr. Ormerod im hiesigen Laboratorium und — unabhängig von ihm und auch viel eingehender — Cazeneuve<sup>3)</sup> feststellte, sind die Salze des Diphenyl-carbazons durch besonders intensive Farbe ausgezeichnet.

Das Kaliumsalz bildet dunkelviolette Blättchen mit grüngoldigem Oberflächenschimmer; das Silbersalz ist blauviolett, das Cuprisalz violettrot, das Mercurisalz fast schwarz<sup>4)</sup>. Cazeneuve und Sisley<sup>5)</sup> bezeichnen die Schwermetallsalze als »echte Farblacke« und heben hervor, daß das (freie) Diphenylcarbazon Wolle und Seide direkt anfärbt. Diesen Hinweis begleiten sie mit den Worten: »Das Diphenyl-carbazon ist ein gelbgefärbter Körper und außerdem ein Farbstoff, der an der tierischen Faser haftet. Er enthält das Chromophor der Azo-Körper und eine ganz besondere auxochrome Gruppe CO—NH, welche sich gegen die Faser ähnlich verhält wie z. B. Phenolgruppen. Diese CO—NH-Gruppe hat sauren Charakter (s. obige Metallsalze). Sie ist zum ersten Male in einem Farbstoff nachgewiesen. Das verdient bemerkt zu werden. Dank der CO—NH-Gruppe fixiert sich das Diphenyl-carbazon auf Seide und Wolle . . .«.

Ich glaube, daß man die färberischen Eigenschaften auch ohne die Annahme des Auxochroms CO—NH — und sogar besser — verstehen kann. Die Formel  $\text{OC} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{Ph}$  drückt zwar sämtliche Eigenschaften des Diphenyl-carbazons so befriedigend aus, daß ich so wenig wie Cazeneuve an ihr rütteln möchte. Insbesondere wird dies Symbol der Farbe gerecht, die die Verbindung an sich und in konzentrierter Schwefelsäure zeigt (in letzterer löst sie sich carminrot). Ein C-Oxyformazyl,  $\text{OH.C} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{---} \\ \text{---} \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{NH} \end{matrix} \text{Ph}$ , sollte wohl tiefer

<sup>1)</sup> A. 263, 274.    <sup>2)</sup> A. 212, 316.    <sup>3)</sup> Bl. [3] 23 592, 701 [1900].

<sup>4)</sup> Nach Cazeneuve blau.    <sup>5)</sup> Bl. [3] 23, 769 [1900].

farbig in konzentrierter Schwefelsäure sein<sup>1)</sup>; wenigstens lösen sich die mir bekannten Formazyl-Verbindungen darin dunkel violettrot, rotviolett, blaustichig grün, grünstichig blau, grün, indigblau etc. auf<sup>2)</sup>).

Indessen dürften die *Salze* des Diphenyl-carbazons von einem anderen Stammkörper abzuleiten sein. Ihre Farbintensität steht in keinem Verhältnis zu derjenigen der freien Verbindung. Auch wird diese — selbst wenn sie noch so fein verrieben ist — bei Zimmerwärme auffallend spärlich und langsam von verdünnter Ätzlauge aufgenommen. Beim Erhitzen erhält man freilich rasch eine klare, tief dunkelrote Lösung; sie wird aber beim Erkalten wieder ganz trüb; bei längerem Kochen bleibt sie auch nach dem Erkalten (fast) klar, scheint aber zersetzt zu werden. Cazeneuve<sup>3)</sup> fand, daß die wäßrige oder alkoholische Lösung des Kaliumsalzes sich ziemlich rasch bei einem kleinen Überschuß von Alkali verändert; die Nuance geht in Gelb über, und es entsteht Verschiedenes, u. a. auch Diphenyl-carbodiazon,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \\ \text{N}=\text{N}.\text{Ph} \end{matrix}$ .« Völlige oder fast völlige Lösung bewirken Alkalien bei Zimmertemperatur erst bei vielständigem Stehen — aber nicht ohne teilweise Zersetzung, wie die verhältnismäßig schwache Farbe der schließlich erzielten Lösung andeutet. Wenn man indes das Diphenyl-carbazon aus alkoholischer oder acetonischer Lösung durch Zusatz von Wasser in feinen Flocken ausfällt und Ätzlauge oder Ammoniak zu dieser Suspension hinzufügt, entsteht (zwar nicht sofort, aber) in wenigen Sekunden eine klare, tiefrote Lösung. Verwendet man statt Lauge oder Ammoniak Soda, so löst sich der Niederschlag nur teilweise, und die Flüssigkeit ist dementsprechend weniger stark farbig.

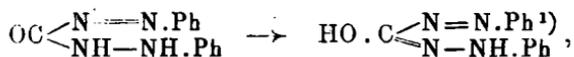
Eine sofortige klare und tief dunkelrote Lösung erhält man schon bei Zimmertemperatur, wenn man das Diphenyl-carbazon in Alkohol, Aceton etc. löst und mit wäßriger Ätzlauge versetzt. Derartige Lösungen bleiben auch beim Verdünnen mit Wasser klar und scheiden das Diphenyl-carbazon erst beim Ansäuern in hellorangegelben Krystallflocken ab.

<sup>1)</sup> Einzig das Methylformazyl ist in starrem Zustand orangegelb (Bamberger und J. Müller, B. 27, 154 [1894]; alle anderen haben stärkere Farbe.

<sup>2)</sup> B. 24, 2795, 3264 [1891]; 25, 3202—3205, 3539 [1892]; 26, 2788, 2980 [1893]; 27, 148, 150, 154, 155, 158 [1904].

<sup>3)</sup> Bl. [3] 23, 592 [1900].

Ich bin der Überzeugung, daß die Salzbildung von einer Umlagerung in *C*-Oxyformazyl (Formazyl-carbinol) begleitet ist:



und daß dieses es ist, das vermöge seiner enolischen Atomgruppe  $\text{HO} \cdot \text{C}=\text{N} \dots$  die Acidität bedingt und die tierische Faser anfärbt. Es ist bekannt, daß ein an und für sich neutraler Körper beim Färbeprozess zu einem sauren oder basischen tautomerisiert werden kann; ich erinnere an das farblose Tetramethyldiamino-benzhydrol  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , das — unter Umlagerung in das Chinoid  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \langle \text{Cyclohexadienyl} \rangle = \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  — mit Säuren blaue Salze bildet und auch mit der Farbe dieser Salze auf die animalische Faser übergeht.

Versetzt man die tiefrote Lösung des Kaliumsalzes von Diphenyl-carbazon mit verdünnter Salzsäure (oder Essigsäure), so entsteht zuerst eine violettrote Trübung, die sich im Verlauf von 15–20 Sekunden zum orangefarbenen, krystallinischen Diphenyl-carbazon zusammenballt. Da hier Andeutungen für die vorübergehende Existenz des freien Formazyl-carbinols,  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N}=\text{N} \cdot \text{Ph} \\ \text{N}-\text{NH} \cdot \text{Ph} \end{array}$ , vorzuliegen schienen, wurde die eiskalte Lösung des Kaliumsalzes in einem Guß in Äther von  $-12^\circ$  gegossen, der mit verdünnter Salzsäure von der gleichen Temperatur überschichtet war und sich in einem Scheidetrichter befand. Man schüttelte sofort durch, wobei die gleich auftretende, violettrote Emulsion verschwand, hob den sich dunkel orangerot färbenden Äther unmittelbar darauf ab und verdunstete ihn nach dem Trocknen möglichst schnell. Das hinterbleibende orangefarbene Diphenyl-carbazon war von einer violettroten Randzone umgeben, die sich mit dunkelvioletter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löste, während das erstere mit carminroter Farbe aufgenommen wird. Ob die violettrote Zone aus Formazyl-carbinol bestand, wage ich um so weniger zu behaupten, als öfter, wenn Lösungen des Diphenyl-carbazons auf Fließpapier verdunsteten oder feuchte Krystalle auf Ton gebracht werden, einzelne violettrote Flecken bemerkbar waren.

Beim Diphenyl-semicarbazid,  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{Ph} \\ \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{Ph} \end{array}$ , fanden sich keine experimentellen Anhaltspunkte für die Vermutung, daß es sich zum Dihydro-formazyl-carbinol,  $\text{HO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{NH} \cdot \text{Ph} \\ \text{N}-\text{NH} \cdot \text{Ph} \end{array}$ , tautomerisieren könne.

<sup>1)</sup> Es steht selbstredend nichts im Wege, die Formel der Metallsalze mit Nebenvalenzen zu versehen:  $\text{MeO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N}=\text{N} - \text{Ph} \\ \text{N}-\text{NH} \cdot \text{Ph} \end{array}$ .

Inwieweit durch die vorliegende Mitteilung auch die Grundlagen der von E. Fischer dem Diphenyl-sulfocarbazid, Diphenyl-sulfocarbazon und Diphenyl-sulfocarbodiazon<sup>1)</sup> zugeschriebenen Formeln erschüttert werden, gedenke ich in der ausführlicheren Abhandlung zu erörtern.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

#### 499. W. Autenrieth: Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf alkalische Lösungen der Phenole.

[Aus der med. Abt. des Chem. Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Otto Hildebrand<sup>2)</sup> nach Art der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode Phosphorsulfochlorid unter verschiedenen Bedingungen auf wäßrige alkalische Lösungen verschiedener Phenole einwirken lassen.

Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei verschiedene Produkte. Schüttelt man z. B. eine Lösung von Phenol (2–3 Mol.-Gew.) in überschüssiger 10-proz. Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid (1 Mol.-Gew.), ohne daß erwärmt wird, längere Zeit tüchtig durch, so verschwindet allmählich der charakteristische Geruch des Phosphorsulfochlorids, und es scheidet sich am Boden des Schüttelgefäßes ein farbloses, dickes Öl ab, das im wesentlichen aus Monophenoxyl-sulfophosphor-dichlorid,  $S:P(O C_6H_5)Cl_2$ , und Diphenoxyl-sulfophosphor-monochlorid,  $S:P(O C_6H_5)_2Cl$ , besteht. Diese beiden Substanzen der Reaktion lassen sich durch Destillation unter vermindertem Drucke leicht und fast vollständig von einander trennen, indem hierbei das »Dichlorid« als eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit übergeht, während das erheblich höher siedende, schön kristallisierende »Monochlorid« zurückbleibt und durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Läßt man aber Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heiße Lösung des Phenols in 10-, besser 20-proz. Natronlauge in der Weise einwirken, daß man das Gemisch noch für kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man fast ausschließlich Triphenyl-sulfophosphat,  $S:P(O C_6H_5)_3$ . Diese drei durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine wäßrig-alkalische Phenollösung leicht er-

<sup>1)</sup> S. die erste Fußnote der heutigen Mitteilung.

<sup>2)</sup> B. 31, 1094 [1898]. — Vergl. auch Otto Hildebrand, »Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Phenole«, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1898.