

37. Hr. Prof. F. Sachs wird auf seinen Antrag zum »Mitredakteur der Berichte« ernannt.

39. Hr. B. Lepsius verliert ein Schreiben vom Amtsgericht in Bonn, wonach Hr. Peter Schaeben der Gesellschaft M. 50000 vermacht, mit der Bestimmung, daß die Nutznießung davon Frl. Maria Heil bis an ihr Lebensende verbleibt.

40. Wegen des Kohlenmangels soll die Benutzung der Bibliothek in den Abendstunden möglichst eingeschränkt werden; für die Beamten wird eine durchgehende Arbeitszeit in Aussicht genommen. Der Hörsaal ist nur in Ausnahmefällen zu benutzen; daher sollen auch zusammenfassende Vorträge im bevorstehenden Winter nicht gehalten werden.

Auszug aus Nr. 41. Die Feier des 50-jährigen Jubiläums der Gesellschaft soll am 100. Geburtstage von A. W. von Hofmann, am 8. April 1918, begangen werden.

Der Vorsitzende:  
H. Wichelhaus.

Der Schriftführer:  
F. Mylius.

---

## Mitteilungen.

### 202. Otto Dimroth, Helmut Leichtlin und Otto Friedemann: Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]  
(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

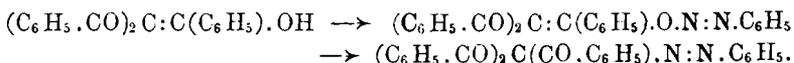
Die Frage nach den einzelnen Stufen, in welchen sich der Vorgang der Kupplung einer Diazoverbindung mit einem Phenol oder phenolähnlichen Stoff abspielt, ist zurzeit noch strittig; zur endgültigen Lösung müßte nicht nur festgestellt werden, ob Kupplungsreaktionen immer nach einem und demselben Schema verlaufen, es müßten nicht nur etwaige Zwischenprodukte isoliert und ihre Konstitution bestimmt werden, sondern es müßte auch ermittelt werden, ob die Reaktion in ihrer Gesamtheit über das Zwischenprodukt geht, was nur durch kinetische Untersuchungen beantwortet werden kann<sup>1)</sup>. Da dies alles sehr mühevoll und schwierig ist, so muß man sich

---

<sup>1)</sup> s. z. B. Skrabal, M. 37, 137 [1916].

einstweilen mit Annäherungsergebnissen begnügen, bei denen mehr oder weniger sichere Analogieschlüsse eine recht bedeutende Rolle spielen.

Man ist heute wohl darüber einig, daß nur die Enolformen, nicht aber die aus diesen durch tautomere Umlagerung gebildeten Ketone mit Diazoverbindungen reagieren<sup>1)</sup>. Dimroth und Hartmann<sup>2)</sup> hatten vor einigen Jahren gefunden, daß gewisse aliphatische Enole, z. B. die Enolform des Tribenzoylmethans, mit Diazoverbindungen als primäre Reaktionsprodukte leicht rückwärts spaltbare Kupplungsprodukte geben, die als Diazoäther (*O*-Azoverbindungen) angesprochen wurden. Sie lagern sich unter geeigneten Bedingungen in *C*-Azoverbindungen um, z. B.:



Dies führte zu der Annahme, der Kupplungsvorgang verlaufe allgemein, auch bei aromatischen Phenolen in der Weise, daß die Diazoverbindung zuerst mit der Hydroxylgruppe unter Bildung einer *O*-Azoverbindung reagiert, die sich dann zur *C*-Azoverbindung isomerisiert. Für die Berechtigung dieses Analogieschlusses konnte geltend gemacht werden, daß aus *p*-Nitrophenol und *p*-Brombenzoldiazoniumchlorid ein leicht spaltbares Reaktionsprodukt (*O*-Azoverbindung) erhalten wurde, das sich in gelinder Wärme in die *C*-Azoverbindung umlagerte:



Zwei Einwände sind in der Folgezeit erhoben worden: K. H. Meyer<sup>3)</sup> gelangte durch die Beobachtung, daß nicht nur freie Phenole, sondern unter Umständen auch Phenoläther zur Kupplung befähigt sind, zu der Ansicht, daß die erste Stufe der Kupplungsreaktion in einer Addition der Diazoverbindung an die konjugierte Kohlenstoffdoppelbindung bestehe. K. v. Auwers<sup>4)</sup> aber äußerte Bedenken gegen die von Dimroth und Hartmann aufgestellte Konstitutionsformel der *O*-Azoverbindungen.

Diese letzte Frage muß vor allem beantwortet werden. Es handelt sich dabei um die Entscheidung, ob die von mir als *O*-Azoverbindungen bezeichneten, durch leichte Spaltbarkeit und durch ihr

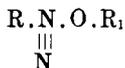
<sup>1)</sup> Dimroth, B. 40, 2404 [1907]; K. H. Meyer, A. 379, 37 [1911].

<sup>2)</sup> B. 40, 4460 [1907]; 41, 4012 [1908].

<sup>3)</sup> K. H. Meyer und S. Lenhardt, A. 398, 66 [1913]; K. H. Meyer, A. Irrschiek und H. Schlösser, B. 47, 1741 [1914].

<sup>4)</sup> B. 41, 4304 [1908]; K. v. Auwers und F. Michaelis, B. 47, 1275 [1914]; K. v. Auwers und E. Borsche, B. 48, 1741 [1915].

Kupplungsvermögen charakterisierten Stoffe wirkliche Diazoäther der Phenole (Enole),  $R.N:N.O.R_1$ , oder aber ob sie Diazoniumsalze,

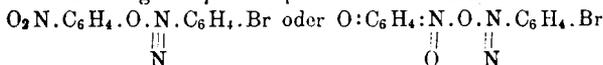


sind <sup>1)</sup>).

v. Auwers hält sie für Diazoniumsalze und meint, daß schon die Darstellungsweise — durch Zusammenbringen von Diazoniumsalzen mit Phenolen bei Gegenwart von Natriumacetat — dafür spreche. Aber das sind Bedingungen, unter denen sowohl Salze, wie auch gewöhnliche *C*-Azoverbindungen, Diazoamidverbindungen und doch wohl auch ebenso gut *O*-Azoverbindungen sich bilden können. Es will mir scheinen, als könne man aus der Art der Darstellung in diesem Falle keinen Schluß, weder im einen noch im anderen Sinne ziehen. Auch die zahlreichen, von mir selbst hervorgehobenen Analogien im Verhalten der *O*-Azoverbindungen und gewöhnlicher Diazoniumsalze sind ihm ein Grund für die Diazoniumstruktur; er findet, daß meine Behauptung, diese Stoffe besäßen nicht den Charakter von Salzen, nicht genügend experimentell gestützt sei. Schließlich war es die von ihm gemachte Beobachtung, daß die Neigung zur Bildung solcher Verbindungen um so größer zu sein scheine, je stärker sauer das betreffende Phenol ist, welche v. Auwers zu seiner Ansicht bestimmte.

Die beiden letzten Punkte werden in dieser Untersuchung, die übrigens schon vor dem Erscheinen der Auwersschen Arbeit begonnen war, dann aber durch sehr vielfache Unterbrechungen gestört wurde, vorwiegend behandelt. Wir haben Phenole von möglichst verschiedenem Dissoziationsgrad mit Diazoverbindungen vereinigt, von der Pikrinsäure, die den stärksten anorganischen Säuren nahe steht, bis zum Pentamethylphenol, bei dem der Säurecharakter gänzlich zurücktritt. Als Diazoniumbasen erwiesen sich die von Morgan und Wootton beschriebenen Diazoniumverbindungen des Benzoyl-1.4-naphthylendiamins,  $C_6H_5.CO.NH.C_{10}H_6.N_2Cl$ , und des Acet-*p*-phenylendiamins,  $CH_3.CO.NH.C_6H_4.N_2Cl$ , wegen ihrer ausnehmend großen Stabilität als besonders geeignet.

<sup>1)</sup> Untergeordnet und für das behandelte Problem unwesentlich ist es, ob man der Verbindung des *p*-Nitrophenols die Formel



gibt; beides sind ja Formeln für Diazoniumsalze, und nur die hier nicht zu erörternde Frage, wie man Nitrophenolsalze formulieren will, gibt dabei den Ausschlag.

Das Resultat der Versuche ist folgendes: Die Reaktionsprodukte der sehr stark sauren Phenole — Pikrinsäure und Dinitro-phenol — sind zweifellos Diazoniumsalze; ihre Leitfähigkeit in Aceton-Wassergemisch — in Wasser sind all diese Stoffe unlöslich — ist von derselben Größenordnung wie die des Diazoniumchlorids und Trichloracetats. Dagegen haben die mit den schwach sauren Phenolen und Enolen gewonnenen Produkte nicht die Eigenschaften von Diazoniumsalzen. Als Salze aus einer starken Base und einer schwachen Säure müßten sie sich etwa wie die Diazoniumcyanide verhalten, also bei guter Leitfähigkeit erhebliche Hydrolyse aufweisen. Das Leitvermögen ist jedoch, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, nur ganz gering, von derselben Größenordnung wie das des *p*-Nitro-diazobenzolmethyläthers. Hydrolyse fehlt vollständig, ihre wäßrig-alkoholischen Lösungen reagieren neutral. Das fällt besonders ins Gewicht, wenn man die Eigenschaften des Pentamethyl-phenols in Betracht zieht. Wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, ist die Säurenatur dieser Substanz nur noch daran zu erkennen, daß ihre sehr geringe Löslichkeit in Wasser durch Zusatz einer Base vergrößert wird. Es gelingt aber nicht, aus wäßriger Lösung ein Kalium- oder Natriumsalz in festem Zustand zu erhalten. Selbst aus einer konzentrierten Ätzalkalilösung krystallisiert nicht ein Kaliumsalz aus, sondern das freie Pentamethylphenol, ein Zeichen von sehr weitgehender Hydrolyse.

Molekularleitfähigkeit bei 0° in 80-proz. Aceton.

Verbindung aus der Diazoniumbase von	mit	Verdünnung (Mol. im Liter)	$\mu$
Benzoyl-1.4-naphthylendiamin	Chlorwasserstoff	100	31.37
	Trichlor-essigsäure	150	26.20
	Pikrinsäure	150	30.48
	Dinitro-phenol	150	22.0
	<i>p</i> -Nitro-phenol	150	2.20
<i>p</i> -Brom-anilin	»	100	14.31 <sup>1)</sup>
Benzoyl-1.4-naphthylendiamin	Acetyl-dibenzoyl-methan	100	0.26
Acetyl- <i>p</i> -phenylendiamin	»	100	2.00
<i>p</i> -Brom-anilin	»	100	0.70
Benzoyl-1.4-naphthylendiamin	Pentamethyl-phenol	100	0.41
Acetyl- <i>p</i> -phenylendiamin	»	100	1.28 <sup>1)</sup>
<i>p</i> -Nitro-diazobenzolmethyläther		100	0.79
Kaliumchlorid		100	39.67

Alle hier beschriebenen Stoffe werden durch ätherische Salzsäure in das Diazoniumchlorid, das wegen seiner Schwerlöslichkeit

<sup>1)</sup> Wegen der großen Zersetzlichkeit der Lösung nicht ganz zuverlässig, vermutlich zu hoch.

ausfällt, und in das Phenol gespalten. Man könnte vielleicht einen Unterschied in dem Sinne erwarten, daß bei Diazoniumsalzen diese Spaltung momentan verlaufen müßte, während bei Diazoäthern als Nichtelektrolyten ein langsam verlaufender Vorgang zu vermuten wäre. In der Tat fällt beim Zusammenbringen der Diazoniumpikrate und Dinitro-phenolate mit ätherischer Salzsäure das Diazoniumchlorid augenblicklich aus, während die *O*-Azoverbindungen aus Acetyl-dibenzoyl-methan und anderen aliphatischen Enolen nur träge angegriffen werden. Die zweifellos auch zu den *O*-Azokörpern gehörigen Verbindungen des Pentamethylphenols werden aber anscheinend auch momentan, jedenfalls außerordentlich schnell zerlegt. Diese Eigenschaft teilen sie jedoch mit dem typischen Repräsentanten der Diazoäther, dem *p*-Nitro-diazobenzol-methyläther. Es läßt sich also daraus kein Einwand gegen ihre Formulierung als Äther ableiten; die Eigentümlichkeit aller organischen Stoffe, daß ihre Reaktionsgeschwindigkeiten in weitestem Umfang variieren können, und daß die Natur der Substituenten auf die Geschwindigkeitsverhältnisse von größtem Einfluß ist, tritt hier charakteristisch hervor. Bei Diazoäthern von Phenolen, welche durch starke Säuren sehr schnell in ihre Komponenten zerlegt werden, ist zu erwarten, daß diese Spaltung durch mäßig starke Säuren unvollständig sein werde; dann müßte sich in homogener Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen *O*-Azoverbindung einerseits, Diazoniumsalz und Phenol andererseits herausbilden. Als Wirkung eines solchen durch teilweise Spaltung und Umlagerung erhaltenen Gleichgewichtszustandes ist es aufzufassen, daß das Leitvermögen der aus *p*-Nitro-phenol und Diazoniumsalzen erhaltenen Verbindungen höher, beim *p*-Brom-*O*-azo-*p*-nitro-phenol sogar erheblich höher ist als bei den übrigen Diazoäthern. Wären die Pikrinsäurederivate der Diazoverbindungen in fester Form Diazoäther — ich will diese Behauptung nicht aufstellen, obwohl sie schwer zu widerlegen wäre —, so müßten sie doch in Lösung die Säurespaltung erleiden, das heißt, sich in das Diazoniumpikrat umlagern und, da wegen der Stärke der Pikrinsäure diese Spaltung wenigstens nahezu vollständig sein müßte, gutes Leitvermögen aufweisen.

Dieselben Unterschiede in der Geschwindigkeit, welche bei der Spaltung durch Säuren hervortreten, wiederholen sich beim Kuppungsvermögen: Die Diazoäther der aliphatischen Enole kuppeln mit Phenolen und Aminen langsam, die Verbindungen des Pentamethylphenols und *p*-Nitrophenols dagegen, ebenso wie der *p*-Nitrodiazobenzol-methyläther kuppeln fast so rasch wie Diazoniumsalze.

Kann es somit als erwiesen gelten, daß aus Diazoverbindungen und solchen schwach sauren Phenolen, die durch Besetzung der *o*-

und *p*-Stellung an der Bildung eines *C*-Azokörpers gehindert sind, sich mit großer Reaktionsgeschwindigkeit Diazoäther bilden, so ist der Analogieschluß wohl nicht abzuweisen, daß auch bei freier *o*- und *p*-Stellung dieselbe Reaktion erfolgen werde, worauf dann durch Umlagerung *C*-Azokörper entstehen. Doch sei nochmals betont, daß völlige Sicherheit über den Reaktionsmechanismus der Kupplung nur durch eingehende, insbesondere auch kinetische Studien erzielt werden kann. Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Arbeit von Karrer<sup>1)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht hat, daß auch die Kupplung mit tertiären Aminen in zwei Stufen erfolgt, deren erste in einer Vereinigung der Diazogruppe mit dem Stickstoffatom besteht, und daß die Kupplungsfähigkeit der Phenoläther durch die Annahme einer Anlagerung der Diazogruppe an das Sauerstoffatom sehr wohl verständlich gemacht werden kann.

So würde es möglich sein, diese Vorgänge von einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu erfassen.

#### Versuchs-Teil.

##### Diazoniumsalze und Diazoäther aus Benzoyl-1.4-naphthylendiamin.

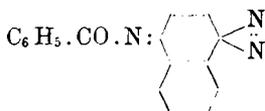
Zur Darstellung des Benzoyl-naphthylendiamins reduziert man das 4-Nitro-1-benzoylnaphthylamin besser als nach der von Morgan und Wootton<sup>2)</sup> angegebenen Methode auf folgende Weise: 450 g Zinnchlorür werden durch Einleiten von etwa 200 g Chlorwasserstoff in Eisessig gelöst und die Lösung mit Eisessig zum Liter aufgefüllt. Man trägt 120 g Nitroverbindung unter Rühren ein; sie geht unter Erwärmung in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes aus, das man mit Natronlauge zerlegt und aus Alkohol umkrystallisiert. Das Diazoniumsalz wurde nach der Methode von Morgan dargestellt; doch krystallisiert man es besser nicht aus heißem Wasser um, da es bei dieser Behandlungsweise nicht ganz unzersetzt bleibt, sondern aus Methylalkohol und Äther.

Einwirkung von Natronlauge auf das Diazoniumsalz: Morgan und Wootton teilen mit, daß auf Zusatz von verdünnter Natronlauge zu einer Lösung des Diazoniumchlorids ein dunkler Niederschlag ausfalle, den sie auf Grund einer Stickstoffbestimmung, die mit einer nicht weiter gereinigten Substanz angestellt war, für das Nitrosamin  $C_6H_5.CO.NH.C_{10}H_6.NH.NO$  hielten. Wir fanden, daß

<sup>1)</sup> B. 48, 1398 [1915].

<sup>2)</sup> Soc. 91, 1316 [1907].

sich die Substanz durch Lösen in kaltem Aceton und Ausspritzen mit eiskaltem Wasser gut umkrystallisieren läßt. Die Analyse der braungelben Krystalle zeigte, daß sie 1 Mol. Wasser weniger enthalten als das Nitrosamin. Mit Säuren wird das Diazoniumsalz zurückgebildet, in Natronlauge ist die Substanz im Gegensatz zu der Angabe von Morgan unlöslich, sie kuppelt in alkoholischer Lösung mit Naphthol und Naphthylamin-chlorhydrat. Demnach ist dieser Stoff als inneres Diazoanhydrid, beziehungsweise nach der neueren Auffassung über diese Stoffklasse, als Chinondiazid von der Konstitution:



zu formulieren.

0.1527 g Subst.: 0.4203 g  $\text{CO}_2$ , 0.0655 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2009 g Subst.: 0.5518 g  $\text{CO}_2$ , 0.0840 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1781 g Subst.: 23.2 ccm N ( $18^\circ$ , 761 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (Diazoanhydrid).	Ber. C 74.70,	H 4.06,	N 15.38.
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ (Nitrosamin).	» » 70.08,	» 4.50,	» 14.43.
	Gef. » 75.07, 74.91,	» 4.80, 4.68,	» 15.30.

Bestimmung der Leitfähigkeit: Da alle Stoffe, deren Leitfähigkeit zu bestimmen war, in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich sind, wurde als Lösungsmittel eine Mischung von 80 Vol. Aceton und 20 Vol. Wasser verwendet. In dieser Mischung konnten in den meisten Fällen  $\%_{100}$ , in einigen nur  $\%_{150}$ -Lösungen erhalten werden. Daß Elektrolyte in wasserhaltigem Aceton stark dissoziiert sind, ist wiederholt festgestellt worden. Da aber die so erhaltenen Werte der molekularen Leitfähigkeit ganz andere sind als in wäßriger Lösung, wurde, um einen Vergleich zu ermöglichen, die molekulare Leitfähigkeit von Kaliumchlorid in demselben Lösungsgemisch bestimmt. Alle Messungen wurden bei  $0^\circ$  ausgeführt. Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels war  $1.3 \cdot 10^{-6}$ , bei zwei Bestimmungen  $2.6 \cdot 10^{-6}$ ; bei den mitgeteilten Werten ist die dementsprechende, übrigens unbedeutende Korrektur angebracht. Bei manchen Diazoäthern war wegen ihrer großen Zersetzlichkeit besondere Vorsicht geboten. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurde in folgender Weise gearbeitet: Zu der abgewogenen Substanz ließ man aus einer Bürette die berechnete Menge eiskaltes Aceton zufließen und gab dazu, nachdem alles gelöst war, die nötige Menge Leitfähigkeitswasser von  $0^\circ$ . Dann wurde die Temperatur kontrolliert und in der vorgekühlten in Eis stehenden Zelle sofort die Leitfähigkeit bestimmt. Alle Operationen wurden möglichst beschleunigt. In bestimmten Zeitabständen wurde dann nochmal die Leitfähigkeit bestimmt und auf diese Weise festgestellt, daß der Anfangswert des Leitvermögens nicht durch Zersetzung der Substanz gefälscht ist.

Wir erhielten für das Diazoniumchlorid aus Benzoyl-1.4-naphthylendiamin die molekulare Leitfähigkeit  $\mu$  (unkorr.) = 31.50 und  $\mu$  (korr.) = 31.37

(V = 100). Kaliumchlorid gab bei derselben Verdünnung  $\mu$  (unkorr.) = 39.80 und  $\mu$  (korr.) = 39.67. Die für die übrigen Substanzen erhaltenen korrigierten Werte sind in der Tabelle auf S. 1537 mitgeteilt.

Morgan und Wootton haben aus dem 4-Benzoylamino-naphthalin-1-diazoniumchlorid durch Doppelumsetzung eine Reihe anderer Salze hergestellt. Von diesen haben wir uns für die Zwecke der Leitfähigkeitsbestimmung das Trichlor-acetat und das Pikrat bereitet. Man erhält sie aus der verdünnten wäßrigen Lösung des Diazoniumchlorids durch Zusatz von Trichlor-essigsäure beziehungsweise Pikrinsäure und kann sie durch Lösen in kaltem Aceton und Ausfällen mit Petroläther umkrystallisieren. Das gute Leitfähigkeitsvermögen zeigt, daß es typische Diazoniumsalze sind. Das Trichlor-acetat schmilzt unter Zersetzung bei 124°, das Pikrat bei 141—142°.

Auch das Dinitro-phenolat ist zweifellos als Salz anzusprechen; man erhält es, wenn man äquivalente Mengen Diazoniumchlorid und 2.4-Dinitrophenol in möglichst konzentrierter alkoholischer Lösung bei 0° vermischt, dann gekühlte Natriumacetatlösung zufügt, solange die Lösung klar bleibt und durch eingeworfene Eisstücke und Eiswasser unter lebhaftem Rühren ausfällt. Es scheidet sich zuerst gallertartig ab und wird im Verlauf einer Stunde krystallinisch; durch vorsichtiges Erwärmen und darauffolgendes rasches Abkühlen mit Eis kann der Krystallisationsprozeß beschleunigt werden. Es schmilzt unter Zersetzung bei 75°.

Das Kupplungsprodukt von 4-Benzoylamino-naphthalin-1-diazoniumchlorid mit *p*-Nitro-phenol wurde wie folgt hergestellt: 0.3 g *p*-Nitrophenol wurden in 1 ccm Sprit gelöst, mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt, das ausgeschiedene Natriumsalz mit möglichst wenig Sprit wieder in Lösung gebracht, auf 0° abgekühlt und mit einer eiskalten Lösung von 0.6 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Alkohol versetzt. Nach einigen Minuten wurden kleine Eisstücke eingeworfen und die Gefäßwand gekratzt, worauf sehr bald die Krystallisation begann. Wird zu viel Eis eingeworfen oder Wasser zugefügt, so verschmiert bald alles; das gleiche tritt ein, wenn mit dem Absaugen zu lange gewartet wird. Die Krystalle werden rasch mit Eiswasser gewaschen und im Vakuum getrocknet, sodann durch Lösen in Aceton und tropfenweises Zugeben von Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 115—120°.

0.1975 g Sbst: 24.4 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{23}H_{16}O_4N_4$ . Ber. N 13.62. Gef. N 13.68.

4-Benzoylamino-naphthalin-1-*O*-azo-acetyl-dibenzoylmethan,  $C_6H_5.CO.NH.C_{10}H_6.N:N.O.C(CH_3):C(CO.C_6H_5)_2$ .

3.5 g Diazoniumchlorid, in 120 ccm Eiswasser gelöst, werden langsam zu der unter 0° abgekühlten alkoholischen Lösung von 3 g Enol-

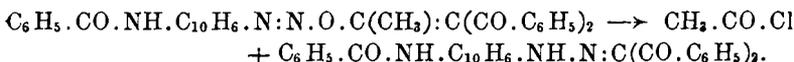
form des Acetyl-dibenzoyl-methans gegeben. Dann setzt man im Lauf einer halben Stunde etwa 50 ccm Natriumacetatlösung zu. Die bald beginnende Krystallisation wird durch Zusatz von Eis und Eiswasser vervollständigt. Die Substanz wird mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet, und aus Aceton-Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 134—135°.

0.2817 g Sbst.: 0.7789 g CO<sub>2</sub>, 0.1199 g H<sub>2</sub>O. — 0.2014 g Sbst.: 14.7 ccm N (17°, 711 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.65, H 4.68, N 7.79.

Gef. » 75.41, » 4.76, » 8.03.

Während die im Vorhergehenden besprochenen Verbindungen, in 80-proz. Aceton gelöst, mit  $\beta$ -Naphthol bei Gegenwart von Natriumacetat fast augenblicklich kuppeln, ist die Kupplungsgeschwindigkeit bei dieser Substanz, ebenso auch bei der Benzol- und Brombenzol-*O*-azoverbindung des Acetyl-dibenzoyl-methans sehr erheblich kleiner. Die Spaltung mit ätherischer Salzsäure verläuft, ähnlich wie beim Benzol-*O*-azo-acetylbenzoylmethan und beim *p*-Brombenzol-*O*-azo-tribenzoylmethan<sup>1)</sup> langsam — sie ist auf der Schüttelmaschine in 3—5 Stdn., beim ruhigen Stehen erst in etwa 10 Stdn. vollendet — und gleichzeitig nach zwei Richtungen: ein Teil wird in die Komponenten (Diazoniumchlorid und Acetyl-dibenzoyl-methan) gespalten, ein zweiter unter Loslösung der Acetylgruppe zerlegt:



Das durch diesen zweiten Spaltungsvorgang entstehende Benzoylamino-naphthalin-hydraxon des Diphenyltriketons wurde isoliert, indem man das von der ätherischen Salzsäure abfiltrierte Produkt zuerst mit Wasser wusch, um das Diazoniumchlorid zu entfernen, und dann aus Eisessig umkrystallisierte. Es bildet braungelbe Krystalle, die bei raschem Erhitzen bei 225° schmelzen und kein Kupplungsvermögen mehr besitzen.

0.1388 g Sbst.: 10.3 ccm N (15°, 720 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 8.45. Gef. N 8.33.

4-Acetylamino-benzol-1-*O*-azo-acetyl-dibenzoyl-methan,  
 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2.$

Zum weiteren Vergleich wurde noch die *O*-Azoverbindung aus dem Diazoniumchlorid des Acet-*p*-phenyldiamins und der Enolform

<sup>1)</sup> Dimroth und Hartmann, B. 41, 4024 [1908].

des Acetyl-dibenzoyl-methans dargestellt. Die Kupplung ging glatt nach der für das Benzöl-*O*-azo-tribenzoylmethan<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift. Sie krystallisiert aus Aceton-Petroläther-Gemisch in großen, gelben Krystallen vom Schmp. 145—146°. Ihr Verhalten bietet nichts Neues.

0.1232 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 720 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 9.84. Gef. N 10.03.

Darstellung des Pentamethyl-phenols: Das zur Gewinnung des Pentamethylphenols nötige Pentamethylanilin wurde aus dem symmetrischen *m*-Xylidin<sup>2)</sup> durch Kernmethylierung dargestellt. Die von Limpach<sup>3)</sup> angegebene Aufarbeitungsmethode erwies sich als verbesserungsbedürftig und wurde in folgender Weise abgeändert:

20 g symmetrisches *m*-Xylidin-chlorhydrat wurden mit 12 g absolutem Methylalkohol 8 Stunden im Rohr auf 250° erhitzt, das Reaktionsprodukt in viel heißem Wasser gelöst, angesäuert und das als Nebenprodukt auftretende Hexamethyl-benzol mit Dampf abdestilliert. Dann wurde von den der Hauptsache nach ungelöst bleibenden Acridinderivaten<sup>4)</sup> abfiltriert und aus dem Filtrat die Basen gefällt, abgesaugt und ausgewaschen. Das alkalische Filtrat riecht stark nach Methylaminen. Das rohe Pentamethylanilin wurde in einem geringen Überschuß von Salzsäure heiß gelöst und das beim Erkalten auskrystallisierte Chlorhydrat abgesaugt; im Filtrat bleiben die leicht löslichen Chlorhydrate der sekundären und tertiären Basen. Das noch durch Acridinderivate gelb gefärbte Chlorhydrat wurde wieder in heißem angesäuertem Wasser gelöst, die Base mit Natronlauge gefällt und heiß abgesaugt, um etwa vorhandenes Tetramethylanilin in Lösung zu halten. Um die letzten Acridinreste zu entfernen, wurde die getrocknete Substanz aus einem Fraktionierkolben mit weitem Ansatz im Vakuum destilliert. Sie ging bei 15 mm konstant bei 155° über. Endlich wurde sie aus Alkohol umkrystallisiert.

Man erhielt  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des Xylidinchlorhydrats an reinem Pentamethyl-anilin vom Schmp. 151—152°. Um aus diesem das Pentamethylphenol zu erhalten<sup>5)</sup>, wurden 10 g Base in 3 Mol. Schwefelsäure und  $\frac{1}{2}$  l Wasser heiß gelöst, schnell abgekühlt und die genau berechnete Menge Natriumnitrit ziemlich rasch zugegeben. Das Sulfat löst sich zuerst zum Diazoniumsalz, das sich schon in der Kälte

<sup>1)</sup> B. 41, 4020 [1908].

<sup>2)</sup> Dargestellt nach Noyes, Am. 20, 800 [1898].

<sup>3)</sup> B. 21, 643 [1888].

<sup>4)</sup> Liebermann und Kardos, B. 46, 207 [1913]; 47, 1563 [1914], haben die Natur dieser Nebenprodukte aufgeklärt.

<sup>5)</sup> A. W. Hofmann, B. 18, 1826 [1885].



wieder verringert. Das ist keinesfalls das Bild eines enolisierbaren Ketons, sondern vielmehr das einer außerordentlich schwachen Säure. Die zuerst frappante Tatsache der Löslichkeitserniedrigung durch Vermehrung des Kalis ist widerspruchslos so zu deuten, daß Kaliumhydroxyd wie jeder andere Elektrolyt die Löslichkeit des freien Pentamethylphenols in Wasser verringert, und zwar in dem Maße, daß die Löslichkeitserhöhung, die die Folge der vermehrten Salzbildung ist, dadurch überkompensiert wird. Der Säurecharakter ist nicht sehr viel stärker ausgeprägt, als etwa beim Amylalkohol, der auch aus seiner gesättigten wäßrigen Lösung durch Kaliumhydroxyd ausgesalzen wird.

Die Dissoziationskonstante einer Reihe von Methyl-substituierten Phenolen ist durch Messung der Hydrolyse vor kurzem durch Boyd<sup>1)</sup> bestimmt worden und hat ergeben, daß Eintritt von Methylgruppen in das Molekül des Phenols dessen Säurestärke zunehmend herabdrückt. So ist die Dissoziationskonstante des Mesitols 7-mal kleiner als die des Phenols. Das Pentamethylphenol muß also eine noch schwächere Säure sein.

Die für die Zwecke dieser Untersuchung sehr wesentliche Tatsache, daß das Pentamethylphenol nicht ein enolisierbares Keton, sondern ein wahres, nur sehr schwach saures Phenol ist, wurde noch auf einem ganz anderen Wege festgestellt, nämlich durch das Fehlen langsamer Neutralisationserscheinungen. Zu diesem Zwecke wurden äquivalente Mengen Pentamethylphenol und Natriumhydroxyd in 50-proz. Alkohol bei 0° gemischt und die Leitfähigkeit sofort und dann wieder in bestimmten Zeitabständen gemessen. Ihr Wert änderte sich mit der Zeit nicht, und man muß daraus schließen, daß die Neutralisation momentan vor sich geht, also nicht mit der Enolisierung eines Ketons verknüpft ist. Als dann aber dieselbe Lösung 5 Stunden auf 50° erhitzt und nach dem Wiederabkühlen auf 0° nochmals gemessen wurde, zeigte sich ein ganz erheblicher Rückgang der Leitfähigkeit. Diese Erscheinung, von uns zuerst als Enolisierung gedeutet, konnte bald dahin aufgeklärt werden, daß das Pentamethylphenol in alkoholischer Lösung langsam Autoxydation erleidet.

#### *O*-Azoverbindungen aus Pentamethylphenol.

Benzol-*O*-azo-pentamethylphenol,  $C_6H_5.N:N.O.C_6(CH_3)_5$ .  
Zu einer in der Hitze bereiteten und dann auf 0° abgekühlten Lö-

<sup>1)</sup> Soc. 107, 1530 [1915].

sung von 0.5 g Pentamethylphenol in 200 ccm 5-proz. Natronlauge wurde die äquivalente Menge neutralisierter Benzoldiazoniumchloridlösung gegeben. Es fiel sofort eine bräunlichgelbe Substanz aus, die bei stärkerer Abkühlung mit einer Kältemischung bald krystallinisch wurde und dann im Kältetrichter abgesaugt werden konnte. Sie wurde mit Eiswasser gewaschen, auf Filtrierpapier abgepreßt und gereinigt, indem man sie bei  $-15^{\circ}$  in Gasolin suspendierte und auf Ton goß. Sie besitzt dann hellgelbe Farbe. Die Verbindung ist höchst zersetzlich. In trockenem Zustande hält sie sich einige Zeit bei Zimmertemperatur, dann erleidet sie unter Gasentwicklung eine oft explosionsartig verlaufende Zersetzung, wobei eine bräunliche, halbfeste Masse zurückbleibt. Bei gelindem Erwärmen explodiert sie leicht. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Gasolin. Die Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur unter stürmischer Gasentwicklung. Auch bei  $0^{\circ}$  geht die Zersetzung so rasch, daß eine Leitfähigkeitsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Auch auf eine Analyse mußte verzichtet werden. Natronlauge ist ohne Einwirkung, verdünnte Säuren greifen in der Kälte ziemlich langsam, bei gelindem Erwärmen heftig an unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Phenol und Pentamethylphenol. Trägt man die feste Substanz bei  $-20^{\circ}$  in eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphthylamin-chlorhydrat ein, so kuppelt sie momentan; es entstehn Benzolazo-naphthylamin und Pentamethylphenol.

4-Benzoylamino-naphthalin-1-O-azo-pentamethyl-phenol,  
 $C_6H_5.CO.NH.C_{10}H_6.N:N.O.C_6(CH_3)_5$ .

Wegen der Bildung des Diazoanhydrids kann man die Diazoniumverbindung des Benzoyl-naphthylendiamins nicht in wäßrig-alkalischer Lösung mit Pentamethylphenol kuppeln; es wurde deshalb in folgender Weise verfahren: 0.32 g Pentamethylphenol wurden in 20 ccm 86-proz. Alkohol, der die genau äquivalente Menge Kaliumhydroxyd enthielt, gelöst und bei  $-15^{\circ}$  0.62 g Diazoniumchlorid, in Alkohol gelöst, unter Umschwenken zugesetzt. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser und Kratzen mit dem Glasstab krystallisierte der Diazoäther in kleinen, hellgelben Körnern. Er wurde schnell abgesaugt und mit gekühltem, verdünntem Alkohol, dann mit Eiswasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt 0.5 g. Dieser Diazoäther ist viel beständiger als der vom Benzoldiazoniumchlorid abgeleitete. In trockenem Zustand ist er lange haltbar und gefahrlos zu handhaben, verpufft aber beim Erwärmen bei etwa  $81^{\circ}$ . In Wasser ist er unlöslich. Die verdünnt-alkoholische Lösung reagiert auf Phenolphthalein

auch nicht spurenweise alkalisch. Die Substanz ist in Alkohol, Aceton und Benzol reichlich löslich, weniger in Äther, schwer löslich in Petroläther. Die Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung, doch viel langsamer als die Benzol-*O*-azoverbindung. Von Alkalien und auch von verdünnten Säuren wird sie in der Kälte nicht angegriffen, von alkoholischer oder ätherischer Salzsäure aber schon unter 0° glatt gespalten in Diazoniumchlorid und Pentamethylphenol. Diese Spaltung geht nahezu momentan vor sich; das läßt sich am besten in einer konzentrierten Lösung beobachten, die man sich in der Weise herstellt, daß man die Substanz in ganz wenig Acetylentetrachlorid löst, etwas Äther und dann ätherische Salzsäure zufügt.

Das Diazoniumchlorid fällt sofort aus, während Pentamethylphenol in Lösung bleibt. In derselben Weise wird der Diazoäther auch durch Oxalsäure gespalten.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennung mit Kupferoxyd geht gleichmäßig und ohne Explosion vor sich, nur wurde wegen der Neigung zur Bildung von Stickoxyden zu viel Wasser gefunden.

0.1227 g Sbst.: 0.3455 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O. — 0.1314 g Sbst.: 0.3696 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O. — 0.1502 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 761 mm).

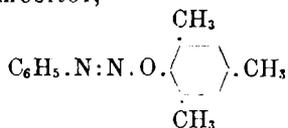
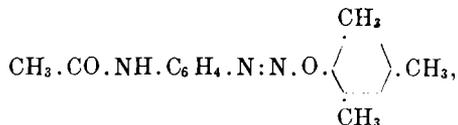
C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 76.85, H 6.22, N 9.61.  
Gef. » 76.80, 76.71, » 6.93, 6.64, » 9.54.

#### 4-Acetylamino-benzol-1-*O*-azo-pentamethylphenol.

0.3 g Acet-*p*-phenylendiamin wurden in 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*-Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit diazotiert und mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Diese Lösung gibt man ziemlich schnell zu einer aus 0.35 g Pentamethylphenol in 100 ccm 4-proz. Natronlauge heiß bereiteten und auf 0° abgekühlten Lösung. Der Diazoäther fiel sofort aus und setzte sich bald klar ab. Er wurde schnell abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen, auf Ton gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Es ist ein strohgelbes, kleinkristallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, weniger in Äther, schwer löslich in Ligroin. Die trockne Substanz ist längere Zeit haltbar, bei 69° verpufft sie mit Knall. Die Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur unter lebhafter Gasentwicklung. Im übrigen verhält sich die Substanz wie die oben beschriebene.

0.1377 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 761 mm).

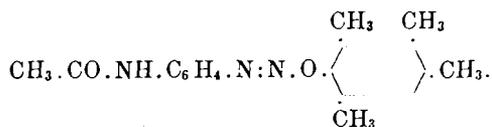
C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 12.92. Gef. N 12.45.

*O*-Azoverbindungen aus Mesityl.Benzol-*O*-azomesitol,und 4-Acetylamino-benzol-1-*O*-azo-mesityl,

fallen als gelbliche Niederschläge aus, wenn man zu einer Lösung von Mesityl in Natronlauge die neutralisierten Diazoniumsalzlösungen aus Anilin bzw. Acet-*p*-phenylendiamin gibt. Diese Substanzen sind äußerst zersetzlich, sie zerfallen schon beim Absaugen. Bei dem Benzoldiazoäther verläuft die Selbstzersetzung meist explosionsartig. Es gelingt deshalb nicht, diese beiden Stoffe in trockenem Zustande zu erhalten und sie weiter zu untersuchen.

4-Acetylamino-benzol-1-*O*-isodurenol.

Ein wenig beständiger ist der aus dem Diazoniumchlorid des Acet-*p*-phenylendiamins und Isodurenol hergestellte *O*-Azoäther,



Er fällt beim Zusammengeben der Komponenten als hellgelber Niederschlag aus, läßt sich absaugen und mit Eiswasser auswaschen, ist auch in feuchtem Zustand noch einige Zeit haltbar, zersetzt sich aber noch vor dem völligen Trocknen auf Ton unter Aufblähung zu einer gummiähnlichen hellbraunen Masse. Mit organischen Lösungsmitteln zersetzt er sich bei Zimmertemperatur unter stürmischer Gasentwicklung. Er kuppelt mit alkoholischer Naphthylamin-chlorhydrat- und mit Naphthol-Lösung und wird durch ätherische Salzsäure momentan in seine Komponenten zerlegt.