

schon nach wenigen Sekunden beginnt die Abscheidung von Hexamethylentetramin-Hydrochlorid in winzigen Krystallen. In der Wärme vollzieht sich diese Umsetzung so rasch, daß die zuerst eintretende Auflösung, zumal bei Verwendung größerer Substanzmengen, leicht übersehen werden kann.

Die Chloroform-Lösung von Hexamethylentetramin bleibt auf Zusatz von Benzoylchlorid klar. Erst wenn die Flüssigkeit im Vakuum zur Sirupkonsistenz eingeeengt ist, scheiden sich bei tagelangem Stehen farblose Krystalle ab, die wir nicht näher untersucht haben.

163. Kurt H. Meyer: Über Kupplung von Diazoverbindungen mit Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 7. Juli 1919.)

Vor mehreren Jahren haben K. H. Meyer und Lenhardt¹⁾ zeigen können, daß die Phenol-äther mit Diazoverbindungen kuppeln und dabei in Äther von Oxy-azoverbindungen übergehen. Sie deuteten ihre Versuche, indem sie eine Anlagerung an die Doppelbindungen des Benzolringes annahmen, welche letztere durch die Anwesenheit einer Hydroxyl-, Alkoxyl-, Amino- oder substituierten Aminogruppe besonders reaktionsfähig, »aktiv« geworden seien. In einer späteren Arbeit haben Auwers und Michaelis²⁾ ebenfalls Versuche über die Kuppelung der Phenol-äther angestellt und gefunden, daß unter Umständen bei der Kuppelung die Alkylgruppe abgespalten wird, so daß freie Oxy-azoverbindungen entstehen. Endlich haben K. H. Meyer, Irschick und Schlösser³⁾ die gleiche Reaktion eingehend noch weiter bearbeitet; sie kamen zu dem Schluß, daß die Kuppelungsreaktion in der Regel in einer Addition an der Doppelbindung besteht, daß sie aber beim Vorhandensein freier Hydroxyl- oder Aminogruppen auch in der Weise verlaufen kann, daß der Diazorest sich zunächst an die Hydroxyl- oder Aminogruppe anlagert, und daß dann erst eine Umlagerung eintritt. Im Gegensatz hierzu vertritt Karrer⁴⁾ die Auffassung, daß bei der Kuppelung stets der letztere Weg eingeschlagen wird, und daß sich bei der Kuppelung des Dimethylanilins und des Anisols Zwischenprodukte mit fünfwertigem Stickstoff und vierwertigem Sauerstoff bilden.

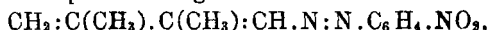
¹⁾ A. 398, 74 [1913]. ²⁾ B. 47, 1275 [1914]. ³⁾ B. 47, 1741 [1914].

⁴⁾ B. 48, 1398 [1915].

Ich habe nun — nach 4^{1/2}-jähriger Unterbrechung durch äußere Umstände — die Versuche zur Aufklärung der Kuppelungsreaktion wieder aufgenommen. Besonders wichtig erschien mir die Frage, ob nicht auch unter Umständen Kohlenwasserstoffe kuppeln, da sich dadurch entscheiden ließ, ob wirklich die Hydroxyl-, Alkoxy- oder Aminogruppen immer notwendig sind. Schon vor langer Zeit hatte Thiele¹⁾ beobachtet, daß *cyclo*-Pentadien in alkalischer Lösung kuppelt, ohne jedoch krystallisierte Produkte erhalten zu können. Er schob das Kuppelungsvermögen des *cyclo*-Pentadiens auf die reaktionsfähige Methylengruppe. Später habe ich gemeinsam mit Irtschick und Schlösser²⁾ ähnliche Reaktionen bei anderen Kohlenwasserstoffen beschrieben, aber ebenfalls keine krystallisierten Azokörper isoliert.

Durch Auswahl geeigneter Kohlenwasserstoffe ist es mir nun gelungen, aus Diazverbindungen und Kohlenwasserstoffen gut krystallisierte Azoverbindungen zu erhalten. Bei Äthylen und Propylen waren unter verschiedenen Bedingungen keine Anzeichen einer Kuppelung wahrzunehmen. Dagegen erwiesen sich als geeignet Butadien (Erythren), Isopren, α -Methyl-butadien (Piperylen), ferner vor allen Dingen das β, γ -Dimethyl-butadien.

β, γ -Dimethyl- α, γ -butadien kuppelt in Eisessig oder Alkohol leicht mit *p*-Nitro-benzoldiazohydrat und gibt dabei einen prächtigen krystallisierten Körper von folgender Formel:



Die gleiche Verbindung entsteht auch glatt beim Schütteln der wäßrigen Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Dimethylbutadien. Der entstandene Azokörper, (gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 177°) läßt sich durch Zinnchlorür zur Hydrazoverbindung reduzieren, wobei gleichzeitig die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert wird. Es entsteht die sehr autoxydable Hydrazoverbindung $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3).\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2$.

Mit Brom gibt der Azokörper ein gut krystallisiertes Tetra-bromid. Dies beweist, daß in ihm die vier Doppelbindungen des Dimethyl-butadiens noch unverändert enthalten sind.

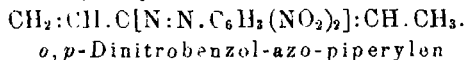
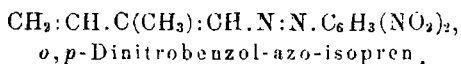
Das *p*-Nitrobenzolato- β, γ -dimethylbutadien gleicht sehr den aromatischen Azokörpern; es löst sich ähnlich wie Azobenzol in konzentrierter Salzsäure mit tiefgelber Farbe und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Mit Metallhaloiden bildet es doppelsalz-ähnliche, halochrome Verbindungen, z. B. mit 1 Mol. Quecksilberchlorid eine leuchtend rote Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3, \text{HgCl}_2$, die durch Äther,

¹⁾ B. 33, 668 [1900].

²⁾ B. 47, 1741 [1914].

Wasser, auch Alkohol usf. in die Komponenten gespalten wird. Entsprechende Azokörper konnte ich noch leichter mit diazotiertem *o*, *p*-Dinitranilin erhalten, das noch intensiver kuppelt als diazotiertes *p*-Nitranilin.

Ebenso wie Dimethyl-butadien kuppeln auch Isopren und Piperlylen; es ist nicht ohne weiteres zu sagen, an welchen Stellen hier die Azogruppe eingreift. Doch findet sich ein Fingerzeig hierfür in der Arbeit von Auwers: Er beobachtete, daß bei Phenol-äthern eine CH₃-Gruppe (in *m*-Stellung zur OCH₃-Gruppe) die Addition in *o*-Stellung zur CH₃-Gruppe erleichtert; dementsprechend wären hier die Substituenten in β -Stellung zur CH₃ Gruppe anzunehmen, so daß sich folgende Formelbilder ergeben:

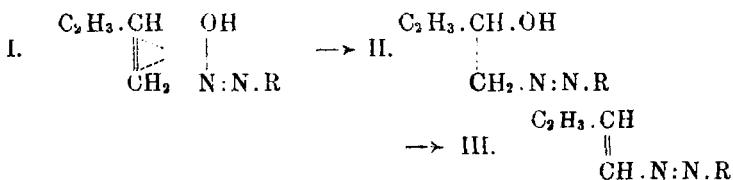


Hiermit würde es übereinstimmen, daß die methylsubstituierten Butadiene leichter kuppeln als Butadien, ähnlich wie *m*-Kresol-methyl-äther leichter reagiert als Anisol.

Während bei all diesen Verbindungen die Annahme nicht absolut auszuschließen ist, daß vielleicht die Methylgruppe, reaktionsfähig gemacht durch die benachbarten Doppelbindungen, den Ort der Kuppelung abgibt, ist dies bei dem einfachen α , γ -Butadien, CH₂:CH:CH:CH₂, ganz ausgeschlossen. Es tritt mit diazotiertem Dinitranilin leicht zusammen zu dem *o*, *p*-Dinitrobenzol-azo- α , γ -butadien,



Nach meiner Meinung läßt sich diese Reaktion am einfachsten durch Addition an die Doppelbindungen deuten im Sinne folgender Formeln:



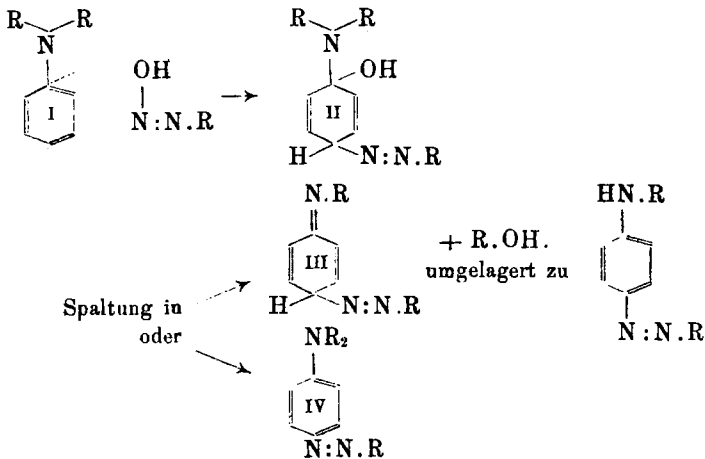
Es könnte hiernach möglich sein, das Zwischenprodukt II zu isolieren, das sich ja möglicherweise umlagert zu dem Phenylhydrazon, C₂H₅:CH(OH).CH:N.NH.R, in dem man einen beständigen Körper vermuten kann. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten sein, nach diesem Zwischenprodukt zu fahnden.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, lassen sich die Kuppelungsreaktionen keineswegs einheitlich auffassen; vielmehr gibt es

sicher zwei Arten der Kuppelungsreaktion: 1. Kuppelung durch Vermittlung von Sauerstoff und Stickstoff unter Bildung von Zwischenkörpern vom Typus des Diazoaminobenzols und 2. Kuppelung durch alleinige Vermittlung von Doppelbindungen. Es wird kaum möglich sein, in den Fällen, in denen beide Arten der Reaktion denkbar erscheinen — und das sind bei weitem die meisten — die Frage einwandfrei experimentell zu lösen.

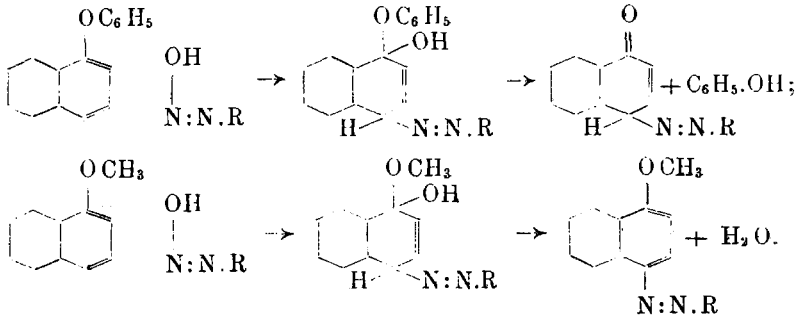
Es sei hier noch kurz auf die oben erwähnte Arbeit von Karrer eingegangen. Er zeigte, daß bei der Kuppelung von *N*-Diisomyl-anilin stets eine Amylgruppe abgespalten wird und glaubt daraus schließen zu können, daß auch bei einem tertiären Amin ein Zwischenprodukt entsteht, welches ähnlich dem Diazoaminobenzol den Diazorest am Stickstoff trägt. Die gleiche Auffassung überträgt er auch auf die Kuppelung der Phenol-äther, indem er stets die Bildung von Zwischenprodukten mit vierwertigem Sauerstoff annimmt. Er kommt dadurch zu einer einheitlichen Auffassung der Kuppelungsreaktion, die nach ihm stets durch direkte Vermittlung des Stickstoffs oder Sauerstoffs zustande kommt. Es ist klar, daß sich die Kuppelung der Kohlenwasserstoffe in diese Theorie nicht einordnen läßt.

Nach meiner Meinung lassen sich die Karrerschen Versuche nun aber auch ganz ungezwungen durch die von mir und meinen Mitarbeitern gegebene Formulierung durch Addition an aktive Doppelbindungen deuten und zwar in folgender Weise:



Es ist durchaus möglich, daß ein Zwischenprodukt (II.), wie wir es postulieren, je nach der Art der Substituenten im Aminrest sich leichter in der einen (III.) oder in der anderen Weise (IV.) spaltet,

so daß entweder eine Alkylgruppe abgespalten wird (III), oder daß beide erhalten bleiben (IV). Ähnliche Erscheinungen hatten wir ja auch bei der Phenol-äther-Reihe beobachtet. Wir haben beispielsweise zeigen können, daß Naphthyl-methyl-äther bei der Kuppelung direkt reinen Oxy-azoäther gibt, während Naphthyl-phenyl-äther teilweise unter Abspaltung des Phenylrestes in die freie Oxyazoverbindung übergeht:



Hiernach würden diese Kuppelungen zu der großen Gruppe gehören, bei denen eine experimentelle Entscheidung über den Verlauf der Reaktion vorerst nicht möglich ist.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik, sowie den Elberfelder Farbwerken bin ich für die Überlassung wertvoller Präparate zu Dank verpflichtet.

Versuche.

(Mitarbeitet von Viktor Schoeller.)

α -*o*, *p*-Dinitrobenzol-azo- α , γ -butadien,
 $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$.

3 g *o*, *p*-Dinitranilin wurden unter Zugabe von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 20 ccm Eisessig gelöst, rasch abgekühlt und in kleinen Portionen mit Amylnitrit versetzt, bis alles wieder in Lösung gegangen und die Farbe in hellgelb umgeschlagen war. Die Lösung wurde zum Ausfällen des Diazoniumsulfats mit Äther versetzt, das sich ölig ausscheidende Diazoniumsulfat in Eisessig gelöst. Zu der Lösung wurden 2 ccm Butadien unter Kühlung hinzugegeben, wobei sofort intensiv-gelbe Färbung auftrat. Nach etwa einer Minute wurde mit Eisstückchen allmählich versetzt, wobei sich das Kuppelungsprodukt (0.7 g) in gelben Nadelchen ausschied, während das überschüssige Butadien wegekochte. Läßt man die Lösung vor dem Ausfällen längere Zeit stehen, so färbt sie sich tiefer und tiefer, und

es werden jetzt nur noch schmierige rötliche Flocken durch Eis gefällt.

Das Kuppelungsprodukt läßt sich durch Lösen in Aceton und Fällen mit Eis oder durch Lösen in Essigester und Fällen mit Petroläther reinigen. Leuchtend gelbe Nadelchen. Schmelzpunkt unter Zersetzung und Braunfärbung 111°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.0648 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 718 mm). — 0.0660 g Sbst.: 14.1 ccm N (25°, 717 mm).

$C_{10}H_8O_4N_4$. Ber. N 22.59. Gef. N 22.52, 22.44.

p-Nitrobenzol-azo-piperylen.

13 g *p*-Nitranilin wurden in 50 ccm HCl 1:1 heiß gelöst, auf etwa 100 g Eis gegossen und sofort durch Zusatz von 3.5 g Natriumnitrit diazotiert. Zu der filtrierten Lösung wurden 4 g Piperylen gegeben, mit viel Eisstückchen versetzt und eine Stunde an der Maschine geschüttelt. Es schied sich eine braune Schmiere aus, die durch Zusammenkratzen mit einem Glasstabe gesammelt, in wenig Aceton gelöst und mit einigen Eisstückchen versetzt wurde, wobei sofort der kristallisierte Azokörper ausfiel. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und mit Wasser gefällt, wobei er in schönen, gelben, leuchtenden Nadelchen herauskommt. Schmp. 137°.

0.1244 g Sbst.: 21.9 ccm N (17°, 699 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.24.

o, p-Dinitrobenzol-azo-piperylen.

Dargestellt wie die entsprechende Butadienverbindung; orangegelbe Krystalle, bei 105° sich dunkel färbend, bei 131° unter Zersetzung schmelzend.

0.0811 g Sbst.: 16.25 ccm N (18.5°, 707 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 21.4. Gef. N 21.8.

o, p-Dinitrobenzol-azo-isopren.

In der gleichen Weise dargestellt. Orangegelbe Krystalle. Schmp. 98° unter Verpuffung.

0.0874 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{11}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 21.4. Gef. N 21.9.

α -*p*-Nitrobenzol-azo- β, γ -dimethylbutadien,

$CH_2:C(CH_3).C(CH_3):CH.N:N.C_6H_4.NO_2$.

19 g *p*-Nitrophenyl-nitrosamin-Natrium werden in 200 ccm Eisessig unter Zusatz von etwa 15 ccm Wasser gelöst, event. filtriert,

hierzu 10 g Dimethyl-butadien gefügt und gekühlt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort intensiv gelb, allmählich orange, und bald ist alles von der Krystallmasse des Kuppelungsproduktes erfüllt, die abgesaugt, mit etwas Alkohol ausgewaschen und aus Essigester umkrystallisiert wird. Ausbeute 5 g. Lange, gelbe Nadeln, Schmp. 177°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, weniger in den übrigen Solvenzien. In konzentrierter Salzsäure mit intensiv rotgelber, in konzentrierter H_2SO_4 mit orangeroter Farbe löslich, durch Wasser wieder gefällt.

0.1972 g Sbst.: 0.4641 g CO_2 , 0.0921 g H_2O . — 0.1872 g Sbst.: 30.6 ccm N (13.5°, 718 mm). — 0.1612 g Sbst.: 26.2 ccm N (13°, 718 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 62.3, H 5.6, N 18.2.

Gef. » 62.8, » 5.8, » 18.12, 18.08.

Auf folgende Weise läßt sich der Körper in viel besserer Ausbeute, aber weniger rein gewinnen: 13.8 g Nitranilin werden, wie bei Piperülen beschrieben, diazotiert, unter Eiskühlung auf 300 ccm mit Wasser aufgefüllt und mit 9 g Dimethyl-butadien 2 Stunden an der Maschine geschüttelt. Dabei erfüllt sich die Flüssigkeit mit ganz feinen, braungelben Nadelchen, so daß das Ganze zuletzt vollständig breiig wird; das gelbe Kuppelungsprodukt wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 12 g. Zur Reinigung wird in Essigester gelöst, mit etwas Tierkohle kurz gekocht, um eine schwarze Verunreinigung möglichst abzuscheiden, die dem Körper hartnäckig anhaftet und sich bei häufigem Umkrystallisieren sogar aus ihm zu bilden scheint.

Verbindung des *p*-Nitrobenzolzazo-dimethylbutadiens mit Quecksilberchlorid, $C_6H_4.N:N.C_6H_4.NO_2, HgCl_2$.

Entsteht beim Zusammengeben konzentrierter heißer Lösungen des Azokörpers in Benzol und von Quecksilberchlorid in Methylalkohol. Leuchtend rote Nadeln, unter Zersetzung bei 109° sinternd. Wird durch Wasser, Äther, Methylalkohol, Aceton, Chloroform in die Komponenten gespalten, durch Benzol oder Petroläther nicht zerlegt. Zur Analyse wurde die Verbindung in Chloroform heiß gelöst, Wasser zugefügt und im Wasser das Quecksilberchlorid, im Chloroform der Azokörper bestimmt.

0.6128 g Sbst.: 0.2275 g Azokörper. — 0.5562 g Sbst.: 0.3371 g $AgCl$.

$C_{12}H_{13}O_2N_3HgCl_2$. Ber. Azokörper 38.2, Cl 14.8.

Gef. » 37.0, » 15.0.

Mit Zinntetrachlorid vereinigt der Azokörper sich in Toluol zu einem dunkelvioletten Doppelsalz.

Reduktion des α -*p*-Nitrobenzol-azo- β , γ -dimethylbutadiens:
 α -*p*-Aminobenzolhydrazo- β , γ -dimethylbutadien.

Löst man 5.5 g Azokörper in 250 ccm konzentrierter Salzsäure und fügt in der Hitze portionsweise 7 g granuliertes Zinn hinzu, so entfärbt die Lösung sich, und etwa 8 g eines Zinndoppelsalzes krystallisieren beim Abkühlen aus, das in Wasser gelöst und durch Einleiten von H_2S vom Zinn befreit wird. Auf Zusatz von Alkali, am besten bei 50—70°, scheidet sich eine hellgelbe, grünliche Base aus, die sich farblos in Säuren löst und in andern Lösungsmitteln sich sehr rasch (anscheinend unter Autoxydation) braun färbt. Wegen ihrer großen Empfindlichkeit mußten wir auf weitere Reinigung verzichten und analysierten das getrocknete Rohprodukt. Schmelzpunkt unter Zersetzung — nach vorherigem Siutern bei 98° — etwa 125°.

0.2015 g Sbst.: 38.8 ccm N (19°, 718 mm).

$C_{12}H_{17}N_3$. Ber. N 20.7. Gef. N 21.3.

Durch längeres Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure wird der Azokörper anscheinend vollständig gespalten; beim Alkalischemachen der reduzierten Lösung ist die Anwesenheit eines flüchtigen Amins durch den Geruch zu erkennen.

α -*o*,*p*-Dinitrobenzol-azo- β , γ dimethylbutadien.

Dargestellt wie die entsprechende Verbindung aus Butadien und nach dem Trocknen aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert, wobei der Azokörper in feinen, zu Büscheln vereinigten Prismen herauskommt. Er verpufft bei 126°. Etwas schwerer löslich als die entsprechende Butadien-Verbindung.

0.1641 g Sbst.: 0.3182 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1014 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 721 mm). — 0.0936 g Sbst.: 18.45 ccm N (24°, 718 mm).

$C_{12}H_{12}O_4N_4$. Ber. C 52.2, H 4.3, N 20.29.

Gef. » 52.8, » 4.1, » 20.28, 20.84.

α -*p*-Nitrobenzol-azo- β , γ -dimethylbutadien-Tetrabromid,
 $CH_2Br.C(CH_3)(Br).C(CH_3)(Br).CHBr.N:N.C_6H_4.NO_2$.

1.4 g Azokörper wurden in 75 ccm Chloroform gelöst und dazu 3.2 g Brom in 50 ccm Chloroform gegeben. Es fiel sofort ein hellorange-gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der nach einer halben Stunde abgesaugt wurde. Menge 2 g. Über Nacht fiel noch weiter 1 g der gleichen Verbindung aus. Der Rest der Lösung wurde mit Petroläther versetzt. Die Lösung war hellbraun gefärbt geblieben, da anscheinend das Brom nicht völlig verbraucht war.

Feine, mikroskopische Nadelchen, mattorange gefärbt. Schmp. 132° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in den meisten Mitteln. In Aceton sehr leicht löslich (s. unten).

0.0930 g Sbst.: 0.1239 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_2N_3Br_4$. Ber. Br 56.42. Gef. Br 56.7.

Löst man das Bromid in Aceton, so geht alles rasch in Lösung. Nach etwa einer Minute beginnt die Krystallisation eines neuen Körpers, der schließlich das ganze Gefäß breiig erfüllt, wasserlöslich ist und auf Zusatz von Natronlauge einen gelben Niederschlag ausfallen läßt, der sich in Säuren wieder farblos löst. Eine ähnliche Verbindung entsteht auch beim Oxydieren des Nitrobenzolazo-dimethylbutadiens mit konzentrierter HNO_3 in Eisessig. Sie ist ebenfalls wasserlöslich und gibt mit $NaOH$ einen gelben Niederschlag.

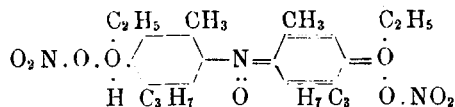
164. Kurt H. Meyer und Hans Gottlieb-Billroth: Über die Einwirkung der Salpetersäure auf Phenol-äther.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Juli 1919.)

Bereits im Jahre 1850 beobachtete Cahours¹⁾, daß bei der Nitrierung des Anisols mit Salpetersäure eine tief blauschwarze Farbe auftritt. Die Beobachtung wurde von Brunck²⁾ später bestätigt, der gleichzeitig feststellte, daß die Reaktionsprodukte der Hauptsache nach *o*- und *p*-Nitro-anisol sind. Im Zusammenhang mit den Arbeiten des einen von uns über die Reaktionsfähigkeit der Phenole und der Phenol-äther untersuchten wir in qualitativen Versuchen die Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol-äther und beobachteten nicht nur beim Anisol, sondern auch bei den meisten anderen Phenol-äthern das Auftreten intensiver roter, blauer oder grüner Farben. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Körper, die diese Farben hervorbringen und die von den gewöhnlichen Nitroverbindungen verschieden sind und anscheinend einer besonderen Klasse angehören, zu isolieren und zu untersuchen.

Bei zwei komplizierten Phenol-äthern sind bereits durch Einwirkung von Salpetersäure tief farbige Verbindungen in fester Form erhalten worden. Decker und Solonina³⁾ erhielten aus Thymol-äthyläther mit Eisessig-Salpetersäure eine tiefblaue Verbindung, der sie die Formel eines zweifachen Oxoniumnitrates beilegen:



¹⁾ A. 74, 299 [1850]. ²⁾ Z. 1867, 204. ³⁾ B. 35, 3217 [1902].