

185. H. Gelissen und P. H. Hermans: Über die Analogie zwischen einigen Reaktionen der organischen Peroxyde und der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 2. April 1925.)

Hr. Prof. O. Gerngroß war so freundlich, uns anlässlich unserer Abhandlung „Über die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Benzol“¹⁾ brieflich auf eine gewisse Analogie aufmerksam zu machen, die zwischen der von ihm aufgefundenen „Paraverkettung“ bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzol²⁾ und der Bildung der nach unserer Synthese entstehenden Polyphenyle besteht. Nach Ansicht von Gerngroß „hätte es allgemeines Interesse gehabt, wenn wir auf diese Paraverkettung hingewiesen hätten“^{2a)}. Wir wollen gern dieser freundlichen Anregung folgen, obgleich wir uns dadurch veranlaßt sehen, uns etwas eingehender über den Mechanismus der von uns aufgefundenen Reaktionen zu äußern, was wir uns aus besonderen Gründen³⁾ eigentlich für später vorbehalten haben. Es ist dies aber jetzt unvermeidlich, weil wir zwar auch die von Hrn. Gerngroß erwähnte Analogie bemerkt haben (und ihr sogar noch allgemeinere Bedeutung zuschreiben möchten), aber in anderer Hinsicht seine Ansichten nicht teilen können. Hr. Gerngroß bemerkt weiter, „daß es ja interessant ist, daß ziemlich allgemein der Phenylrest in statu nascendi die Tendenz zur Paraverkettung besitzt“^{2a)}. Noch bemerkenswerter ist aber, wie wir glauben, die Analogie zwischen der von uns aufgefundenen allgemeinen Reaktionsweise der Diacylperoxyde und manchen Reaktionen der Diazoverbindungen, die einem gleichen Schema untergeordnet werden können, mit denen aber die ebenfalls interessante Einkupplung in *para*-Stellung zunächst noch nichts zu tun hat. Wir müssen hierzu aber gleich bemerken, daß man unserer Ansicht nach mit der Annahme einer „Phenylgruppe in statu nascendi“ dem tatsächlichen Reaktionsmechanismus nicht näher kommt⁴⁾. Vielmehr neigen wir zu der Anschauung, daß zuerst eine Additionsverbindung im Sinne Kekulé's zwischen Peroxyd (bzw. Diazoverbindung) und Kohlenwasserstoff zustande kommt, welche darauf unter Abspaltung von Kohlenwasserstoff (bzw. Stickstoff) zerfällt⁵⁾, und zwar nach dem von uns angegebenen allgemeinen Schema in zwei Richtungen (vergl. das Schema auf S. 985).

Im letzteren Falle wurde von Gerngroß nur die hier als Hauptreaktion bezeichnete Umsetzung nachgewiesen. Es wäre nun von allgemeinem Interesse, einmal nachzuprüfen, ob vielleicht bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Benzol und andere Kohlenwasserstoffe auch die von uns

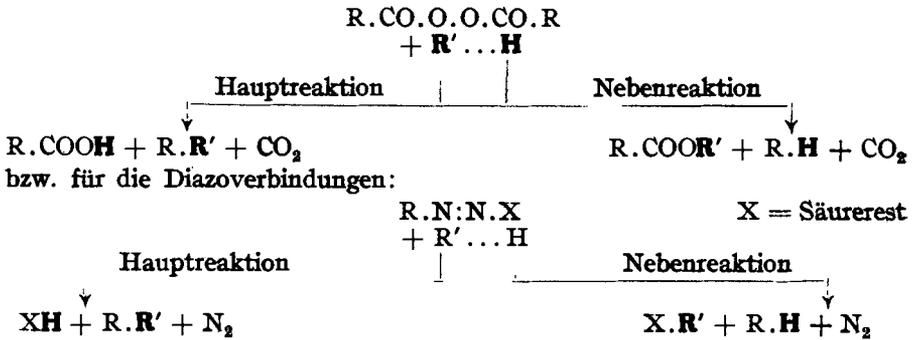
¹⁾ B. 58, 285 [1925]. ²⁾ B. 57, 739 [1924].

^{2a)} Mit Genehmigung des Hrn. Gerngroß zitiert.

³⁾ vergl. B. 58, 287 (Fußnote 9) [1925].

⁴⁾ So haben wir auch die Erklärung von Fritsch (Dissertat., Basel 1924) für die Bildung des bei der pyrogenen Zersetzung von Benzoylperoxyd entstehenden Terphenyls durch Zusammentreten freier Phenylkerne abgelehnt (l. c., S. 292). Versuche, bei chemischen Reaktionen angeblich „intermediär frei werdende“ Gruppen abzufangen, sind immer mißlungen (z. B. bei der Pinakolin-Umlagerung). Eine Annahme solcher freien Radikale erscheint uns deshalb auch im vorliegenden Fall unzweckmäßig.

⁵⁾ Wir haben übrigens die Absicht, diese Ansicht (z. B. durch Gefrierpunkts-Messungen am System Benzol-Benzoylperoxyd) experimentell zu prüfen, und wir behalten uns deshalb auch aus diesem Grunde bis dahin ein näheres Eingehen auf den eigentlichen Reaktionsmechanismus vor.



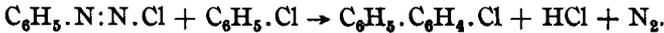
als Nebenreaktion bezeichnete Einwirkung stattfindet. Es handelt sich dabei um die Reaktion:



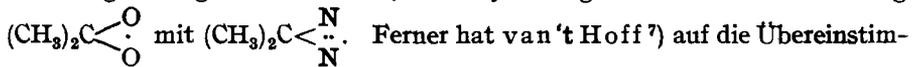
deren Auftreten eventuell leicht nachzuweisen wäre durch die Einwirkung von substituierten Benzolen (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{Cl}$) auf die betreffende Diazoverbindung, wobei ein disubstituiertes Benzolderivat entstehen sollte:



Die Hauptreaktion würde dann konform unserem Schema wie folgt verlaufen:



Übrigens ist schon im Jahre 1899 durch A. v. Baeyer⁶⁾ auf eine Struktur-Analogie zwischen gewissen Peroxyden und Diazoverbindungen hingewiesen worden; v. Baeyer vergleicht z. B. die Verbindung

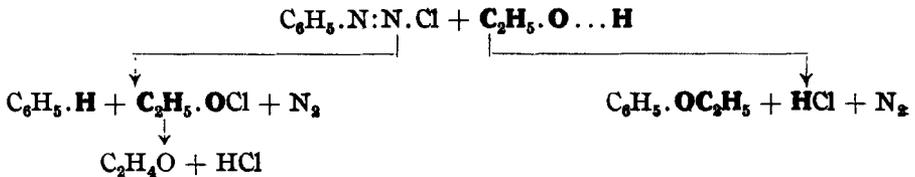


Ferner hat van 't Hoff⁷⁾ auf die Übereinstimmung der explosiven Eigenschaften der Gruppe $-\text{O}-\text{O}-$ und $-\text{N:N}-$ aufmerksam gemacht, und später ist dann von A. Stettbacher⁸⁾ der Verlauf des explosiven Zerfalls gewisser Diazoverbindungen mit dem von Peroxyden verglichen worden.

Wir möchten weiterhin auf das ähnliche Verhalten der Diazoverbindungen und der Diacyl- bzw. Dialkylperoxyde bei der Reduktion aufmerksam machen⁹⁾:



Interessant ist, von unserem Standpunkt aus betrachtet, auch die Reaktion der Diazoverbindungen mit Alkoholen. Behandelt man Diazoniumsalze mit Alkohol, so entstehen in manchen Fällen Kohlenwasserstoffe,



⁶⁾ B. 32, 3625 [1899]. ⁷⁾ H. Brunswig, Explosivstoffe, S. 17.

⁸⁾ Schieß- und Sprengstoffe, S. 29.

⁹⁾ v. Miller, B. 13, 268 [1880]; Baeyer und Villiger, B. 33, 3390 [1900]; Willstätter und Hauenstein, B. 42, 1839 [1909].

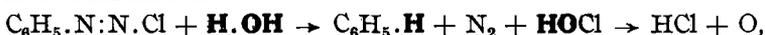
indem der Alkohol zu Aldehyd „oxydiert“ wird¹⁰⁾; daneben aber bilden sich oft in beträchtlicher Menge Phenoläther, was sich im Sinne unseres Schemas (S. 985 unten) deuten ließe.

Eingehende Untersuchungen scheinen ergeben zu haben, daß die zweite Umsetzung die normale ist, daß aber die erstere mit dem Anwachsen des Molekulargewichtes der reagierenden Alkohole und mit der zunehmenden Zahl der im aromatischen Kern vorhandenen negativen Gruppen oder Halogenatome in den Vordergrund tritt. So gibt Benzoldiazoniumchlorid nach Hantzsch und Jochem¹¹⁾ mit $\text{CH}_3\text{.OH}$ nur Anisol, mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$ aber neben viel Phenetol etwas Benzol.

Auch die Reaktion zwischen Diazoverbindung und Wasser könnte nach unserem Schema aufgefaßt werden, z. B.:

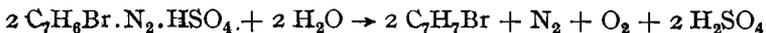


Die Nebenreaktion

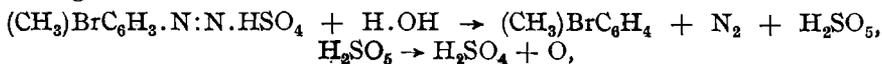


bei der also Benzol (neben HOCl bzw. HCl und O oder H_2O und Cl_2 , die sich in oxydierenden Wirkungen zu erkennen geben) auftreten sollte, ist beim Tetrachlor-amino-fluoran beobachtet worden, welches beim Diazotieren und Verkochen Tetrachlor-fluoran anstelle der erwarteten Hydroxylverbindung gibt¹²⁾. Einen Hinweis auf Oxydationen oder Sauerstoff-Entwicklung bei ähnlichen Nebenreaktionen fanden auch R. Meyer und Friedland¹³⁾ bei ihren Versuchen, im Monoamino-fluoran die NH_2 -Gruppe nach Grieb durch OH zu ersetzen. Das erwartete Monooxy-fluoran ließ sich aber nicht erhalten, vielmehr ging die Base beim Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Kochen mit Wasser in Fluoran über. Meyer schreibt dazu: „Eine solche Rückwärts-Substitution der Diazogruppe durch Wasserstoff ohne Anwendung eines Reduktionsmittels kann wohl nur unter Entwicklung von Sauerstoff bzw. unter Oxydation eines Teils der Substanz erfolgen“.

Auch bei Wroblewsky¹⁴⁾ finden wir eine Andeutung für Oxydationswirkungen dieser Art; er erhielt durch Erhitzen von schwefelsaurem Diazo-*m*-brom-toluol statt Brom-kresol *m*-Brom-toluol und gibt an, daß nebenbei viel Oxydationsprodukte entstanden. Die Reaktion sollte nach der Gleichung:



verlaufen; nach unserer Auffassung ließe sie sich jedoch vielleicht besser wie folgt ausdrücken:



da hierdurch die Sauerstoff-Entwicklung bzw. die oxydierende Wirkung ohne Zwang zum Ausdruck kommt.

Nach Gutmann¹⁵⁾ reagiert diazotiertes Anilin mit eiskalter Natriumarsenit-Lösung unter Bildung von Benzol und Oxydation des Arsenits zu Arsenat.

Wir wollen auch noch auf gewisse Reaktionen der Nitroso-aryl-amide hinweisen, welche sich nach Bamberger¹⁶⁾ völlig als Diazo-ester verhalten. So reagiert

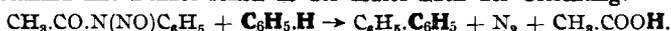
¹⁰⁾ Grieb, A. 137, 69 [1868]. ¹¹⁾ B. 34, 3337 [1901].

¹²⁾ Orndorff und Kennedy, Am. Soc. 39, 88 [1917].

¹³⁾ B. 32, 2108 [1899]. ¹⁴⁾ A. 168, 158. ¹⁵⁾ C. 1925, I 1513.

¹⁶⁾ B. 27, 915 [1894], 42, 3590 [1909]; vergl. Wieland, A. 381, 214 [1911].

Nitroso-acetanilid mit Benzol schon in der Kälte nach der Gleichung:



Mit Kalilauge entsteht Diazotat neben Acetat. Auf Grund dieser Reaktionen vermuten wir, daß dem Nitroso-acetanilid die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.O.CO.CH}_3$ zugeschrieben werden soll, oder daß wenigstens eine tautomere Modifikation desselben diese Konstitution aufweist.

Ferner ist von F. Fichter¹⁷⁾ in einer Reihe von Abhandlungen wiederholt darauf hingewiesen worden, daß bei der pyrogenen Zersetzung von Diacylperoxyden die Alkyl- oder Arylreste sich nach der Gleichung:



vereinen und sich demgemäß hierbei die gleichen Kohlenwasserstoffe bilden, wie sie bei der Elektrolyse der betr. Säuren nach Kolbe bisweilen entstehen.

Eine ähnliche Zersetzung wurde von Glover und Houghton¹⁸⁾ auch bei gewissen Diacylperoxyden in Lösungsmitteln (z. B. beim sauren Bernsteinsäure-peroxyd in Xylol) beobachtet.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch einige aliphatische Diazoverbindungen unter Umständen eine ganz analoge Zersetzung zeigen; so ist z. B. die Herstellung des Tetramethyl-bernsteinsäure-dinitrils¹⁹⁾ aus Azo-isobuttersäurenitril durch Erhitzen in Wasser oder Toluol im Sinne des Schemas:



verwirklicht worden. In ersterem Falle — bei Anwendung von Wasser — entsteht außerdem Isobuttersäure und daneben vielleicht auch noch α -Oxyisobuttersäure, was der ersterwähnten Reaktionsweise der Diazokörper entsprechen würde²⁰⁾.

Wir sind der Ansicht, daß die hier angedeutete Analogie zwischen dem Verhalten der beiden „gespannten“ $-\text{N:N}-$ und $-\text{O.O}-$ Brücken weitere Aufmerksamkeit verdient und vielleicht gewisse Reaktionen der Diazoverbindungen erst in ein klares Licht stellen wird.

Deventer-Breda, Holland.

186. A. Binz und H. Bausch: Aldehyd-sulfoxylate als Schutzkolloide. (14. ¹⁾ Mitteilung über Sulfoxylverbindungen.)

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1925.)

Silber-salvarsan²⁾ ist das Natriumsalz eines mit Silberoxyd oder Silberhydroxyd verbundenen 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung findet quantitative Abscheidung eines braunen Niederschlags statt, ähnlich wie Phenol aus einer Lösung von Phenol-natrium gefällt wird. Ist dagegen Formaldehyd-sulf-

¹⁷⁾ Helv. 1, 145 [1918] usw.

¹⁸⁾ Am. 32, 60 [1904]; vergl. a. Gelissen und Hermans, B. 58, 289 [1925].

¹⁹⁾ Thiele, A. 290, 22 [1896]; A. Stefl, Dissertat., München 1914, S. 4.

²⁰⁾ Hr. Ir. H. Hartman war so freundlich, uns auf diese Reaktion aufmerksam zu machen.

¹⁾ 13. Mitteilung: B. 57, 1398 [1924.]

²⁾ Zur Konstitution des Silber-salvarsans ist zu bemerken, daß nach Versuchen von Ewald Urbchat im hiesigen Institut (Dissertat., Berlin, Febr. 1925) keine der bisherigen Auffassungen als haltbar erscheint. Die Ansicht von Gray (C. 1923,