

Zum gleichen Osazon gelangt man, wenn man die Verseifung des Tetracetyl-Oxy-glucals mit Natronlauge vornimmt. Dabei muß man die Lauge allerdings portionsweise zugeben und einen Überschuß vermeiden. Die Verseifungs-Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte und rötet fuchsin-schweflige Säure sofort. Zers.-Pkt. 186° (korr.).

Gef. C 63.65, H 6.12, N 16.16.

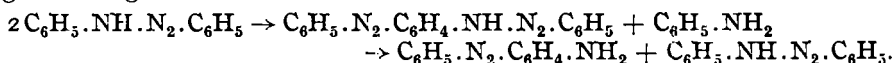
Bei der Verseifung von Tetracetyl-Oxy-galaktal mit methylalkohol. Ammoniak erhielten wir ein in Nadeln krystallisierendes Osazon, das ohne Zweifel verschieden war von dem oben beschriebenen Osazon und sich viel schwerer in Chloroform löste.

### 223. Erich Rosenhauer: Über die Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol (Bemerkungen zu der Arbeit von John Campbell Earl).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. März 1931.)

Im Juli-Heft der vorjährigen „Berichte“ teilt J. C. Earl<sup>1)</sup> mit, daß er bei der Einwirkung von sehr verdünnter alkohol. Salzsäure, wie auch von kaltem Eisessig auf Diazoaminobenzol außer Amino-azobenzol auch noch ein zweites Reaktionsprodukt isoliert habe, das er als Benzoldiazoaminobenzol erkannte. Er faßt diese Verbindung als wichtiges Zwischenprodukt bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol auf und formuliert den Vorgang bei der Umwandlung ganz allgemein folgendermaßen:



Dazu sei bemerkt: Irgendeine Erklärung für die Bildung von Benzoldiazoaminobenzol bei der Einwirkung von Salzsäure bzw. von Eisessig auf Diazoaminobenzol bedeutet das Earlsche Reaktionsschema nicht. Diese Erklärung läßt sich aber ohne weiteres geben, wenn man primär eine Spaltung des Diazoaminobenzols in Diazoniumchlorid (Diazoniumacetat) und Anilin annimmt. Das im Verlauf der Spaltung bis zum vollständigen Verbrauch des Diazoaminobenzols immer wieder neu entstehende Diazoniumsalz kuppelt nun nicht nur mit dem Anilin zu Amino-azobenzol, sondern auch mit diesem selbst zu Benzoldiazoaminobenzol<sup>2)</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$ ; das bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol gebildete Benzoldiazoaminobenzol ist also nicht als Zwischenprodukt einer Umlagerung, sondern als sekundäres Umwandlungsprodukt von bereits gebildetem Amino-azobenzol aufzufassen.

<sup>1)</sup> B. 63, 1666 [1930].

<sup>2)</sup> Diese Kupplung erfolgt in sehr guter Ausbeute, wenn man zu einer wäßrig-alkohol. Lösung von Amino-azobenzol und Natriumacetat eine konz. wäßrige Lösung von Diazoniumchlorid unter guter Kühlung gibt (1 Mol. Diazoniumsalz auf 1 Mol. Amino-azobenzol).

Bei einem großen Überschuß von Anilin geht die Reaktion natürlich ganz in die Richtung der Bildung von Amino-azobenzol; die Kupplung mit Amino-azobenzol ist zugunsten der Anilin-Kupplung ganz in den Hintergrund gedrängt.

Die Isolierung von Benzoldiazoamino-azobenzol durch J. C. Earl bei der Umwandlung von Diazoaminobenzol in Amino-azobenzol spricht überzeugend für das Auftreten von Diazoniumsalz in der Reaktionsmischung. Sie bildet also eine weitere wichtige Bestätigung der in neuerer Zeit von K. H. Meyer<sup>3)</sup> wieder ausgesprochenen und gestützten und von mir und H. Unger<sup>4)</sup> experimentell eingehend begründeten Auffassung über den Mechanismus der Diazoaminobenzol-Umwandlung, die in einer primären Spaltung von Diazoaminobenzol in Diazoniumsalz und Anilin mit darauffolgender Kern-Kupplung der beiden Spaltstücke zu Amino-azobenzol besteht.

-----

**224. I. Lifschitz: Bemerkungen zu der Arbeit von H. W. Schwechten: Über die angeblichen *meri*-chinoiden Verbindungen aus Diphenyl-*p*-phenylendiamin und Triarylcarboniumsalzen<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 24. April 1931.)

Die Mitteilung von Hrn. H. W. Schwechten über das Wesen der von mir kürzlich beschriebenen Farbreaktionen von Fuchson, Chinon und Tritan-Derivaten mit Diphenyl-*p*-phenylendiamin<sup>2)</sup> nötigt mich dazu, die Bedeutung seiner Versuche für meine Auffassung der Carboniumsalze kurz zu beleuchten.

Zu der Annahme, daß die erwähnten Farbreaktionen auf Bildung von Molekülverbindungen zurückzuführen sind, veranlaßte mich: das momentane Auftreten intensivster Farbe beim Zusammengeben der Lösungen von Diamin und Chinon bzw. Tritan-Salz, die Tatsache, daß farbige und selbst farblose Tritan-Derivate solche Farbreaktionen zeigten und das eigentümliche Verhalten von Tritylchlorid und -rhodanid<sup>3)</sup>. Es ist gewiß nicht überraschend, daß starke Oxydationsmittel, wie Dibenzoylperoxyd oder sogar noch Chinon, oxydierend auf das Diamin einwirken. Dagegen konnte kaum erwartet werden, daß Triarylcarboniumsalze oder gar Tritylchlorid eine so rasche und glatte Oxydation bewirken sollten. Weder in dem angezogenen Carboniumsalz, noch im Tritylchlorid, noch endlich in den aus ihnen durch Verdrängung entstandenen Carbinolen konnte man Oxydationsmittel erblicken, die — nach Schwechten — selbst den substituierten Chinonen an oxydierender Kraft überlegen sein sollen.

Daß dies, nach den bemerkenswerten Ausführungen von Hrn. Schwechten, dennoch zutrifft, ist bei benzoider Formulierung<sup>4)</sup> der betrachteten

<sup>3)</sup> B. 54, 2267 [1921].

<sup>4)</sup> B. 61, 392 [1928]; vergl. auch E. Rosenhauer, B. 63, 1056 [1930].

<sup>1)</sup> B. 64, 971 [1931].

<sup>2)</sup> B. 64, 161 [1931]. Die Versuche sollten das analoge Verhalten von Chinonen und Tritan-Derivaten dartun. <sup>3)</sup> vergl. a. a. O.

<sup>4)</sup> Eine solche Formulierung wird auch von Hrn. Schwechten nicht unbedingt angenommen.