

Rudolf Gompper, Eberhard Kutter und Günther Seybold

Die Reaktion von *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat mit Dimethylsulfoxid und verwandten Verbindungen

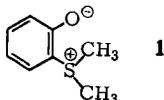
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Januar 1968)

Bei dem roten Farbstoff, der bei der Umsetzung von *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat (**2**) mit Dimethylsulfoxid entsteht, handelt es sich um 2-[4-Hydroxy-3-dimethylsulfonio-benzolazo]-benzoat (**3**). Der Reaktionsmechanismus wird bewiesen. Schwefligsäure-bis-dimethylamid (**22**) reagiert mit *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat zu 1.1-Dimethyl-3-[*o*-carboxy-phenyl]-triazen (**23**), dessen Thermolyse beschrieben wird.

1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1) setzt sich mit Benz-in, freigesetzt aus Fluorbenzol mit Butyllithium oder aus *o*-Fluor-brombenzol mit Lithiumamalgam, zu einem Derivat des Benzocyclobutens um¹⁾ (die Reaktion des Enamins mit *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat verlief explosionsartig¹⁾). Im Rahmen von Versuchen zur Herstellung stabilisierter Benzocyclobutadiene (vgl. l. c.²⁾) haben wir in Anlehnung an diese Cycloaddition *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat (**2**) mit einem Keten-*S.N*-acetal, dem 3-Morpholino-3-methylmercapto-acrylnitril, in verschiedenen Lösungsmitteln umgesetzt. Während meist Kupplung von **2** mit dem Keten-*S.N*-acetal zu einem gelben Azofarbstoff eintrat, entstand bei Verwendung von Dimethylsulfoxid als Solvens eine tiefrote Lösung. Es stellte sich heraus, daß Dimethylsulfoxid mit **2**³⁾ bei Raumtemperatur unter Gasentwicklung reagiert; das Absorptionsmaximum der Lösung liegt bei 475 m μ .

Szmant und Vázquez⁴⁾ haben kürzlich aus dieser roten Lösung mit Pikrinsäure das Pikrat des Betains **1** isoliert. Die Natur des roten Farbstoffs blieb unbekannt. Betaine des Typs **1**



1) M. E. Kuehne, J. Amer. chem. Soc. **84**, 837 (1962).

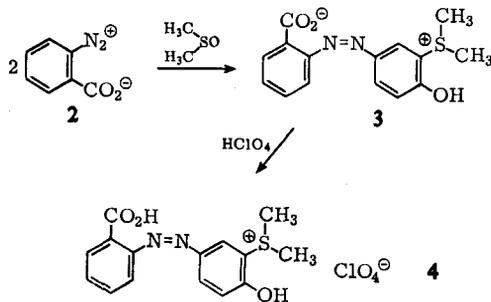
2) R. Gompper, E. Kutter und H. Kast, Angew. Chem. **79**, 147 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 171 (1967).

3) Hergestellt nach dem neuen Verfahren von F. M. Logullo und L. Friedman, Org. Syntheses, im Druck (L. Friedman, persönliche Mittel.); s. auch W. Ried und M. Schön, Chem. Ber. **98**, 3144 (1965).

4) H. H. Szmant und S. Vázquez, Chem. and Ind. **1967**, 1000.

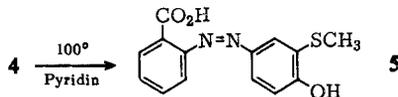
dürften auch Zwischenprodukte der Bildung von *o*-Methylmercapto-phenolen aus Arylhalogeniden, Dimethylsulfoxid und *K*-tert.-Butylat sein^{5,6)}. In allen Fällen wird ein Arin-Mechanismus diskutiert, jedoch nicht immer streng bewiesen^{4,6)}.

Mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie ist es uns gelungen, den bei der Umsetzung von **2** mit Dimethylsulfoxid gebildeten tiefgelben Farbstoff zu isolieren. Es handelt sich um die Verbindung **3**; mit Perchlorsäure erhält man daraus das kristallisierte stabile Perchlorat **4** (16% Ausb. bezogen auf **2**).



Die Elementaranalyse, das IR-⁷⁾ ($\nu\text{N}=\text{N}$ 1585, νCO 1720/cm), NMR- (Singulett $\tau = 6.5$; Multiplett $\tau = 2.0$; Intensitätsverhältnis 2:3) und UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Pyridin}}$ 479 m μ , $\log \epsilon$ 4.38) stehen mit Struktur **4** im Einklang, die außerdem durch Abbaureaktionen und eine unabhängige Synthese bewiesen wurde.

Erhitzt man **4** in Pyridin, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute ein neuer rotvioletter Azofarbstoff ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Pyridin}}$ 513.5 m μ , $\log \epsilon$ 4.52). Auf Grund der Elementaranalyse und des NMR-Spektrums muß es sich um **5** handeln. Die Farbvertiefung gegenüber **4** wird durch die Einführung eines zweiten elektronenabgebenden Substituenten verständlich. **5** bildet sich aus **4** in einer pseudomonomolekularen Reaktion (bei 53.7° ist $k = 1.90 \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$).



Die Reduktion von **5** mit Natriumdithionit liefert Anthranilsäure (dünnschichtchromatographisch nachgewiesen) und ein S-haltiges Aminophenol **6**, das auch nach Sublimation noch nicht rein war und deshalb mit Eisen(III)-chlorid zum 2-Methylmercapto-*p*-benzoquinon (**7**) oxydiert wurde. Die Mischschmelzprobe von **7** mit einem authentischen Präparat⁸⁾ ergab keine Depression.

5) D. J. Cram und A. C. Day, J. org. Chemistry **31**, 1227 (1966).

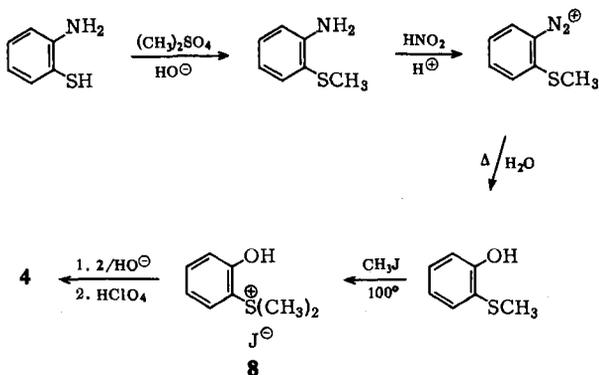
6) M. Kise, T. Asari, N. Furukawa und S. Oae, Chem. and Ind. **1967**, 276.

7) Zuordnung nach LeFèvre und O. Dwyer, Chem. and Ind. **1953**, 378. Vgl. jedoch L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 272, London 1958.

8) W. Alcalay, Helv. chim. Acta **30**, 581 (1947).

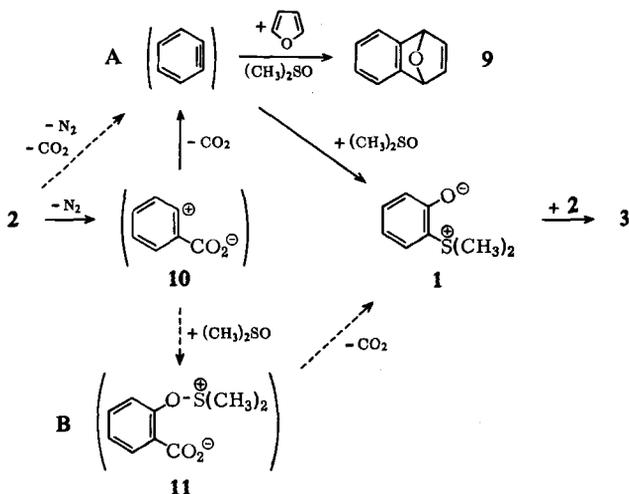


Die unabhängige Synthese von **4** gelingt durch Kuppeln von Dimethyl-[*o*-hydroxyphenyl]-sulfonium-jodid (**8**) mit **2** in wässrigem Alkali und anschließendes Versetzen der Reaktionsmischung mit Perchlorsäure. Das bisher unbekannte **8** läßt sich ausgehend von *o*-Amino-thiophenol herstellen:



Reaktionsmechanismus

Dimethylsulfoxid addiert sich an Acetylendicarbonsäureester unter Bildung eines Betains^{9,10}. Wenn man annimmt, daß aus **2** zunächst Benz-in entsteht, dann darf



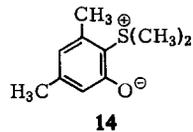
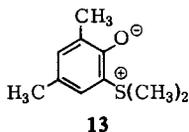
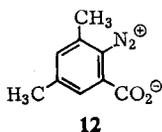
9) E. Winterfeldt, Chem. Ber. **98**, 1581 (1965).

10) E. Winterfeldt und H. J. Dillinger, Chem. Ber. **99**, 1558 (1966).

man erwarten, daß sich dieses noch rascher als Acetylendicarbonsäureester an Dimethylsulfoxid addiert und das so gebildete Betain **1** dann mit noch vorhandenem **2** zu **3** koppelt (Mechanismus A).

Es könnte aber auch der Zerfall von **2** zweistufig ablaufen und das Zwischenprodukt **10** (die Carboniumformel ist nur eine von mehreren Möglichkeiten¹¹⁾) das Dimethylsulfoxid elektrophil angreifen und das dabei entstandene Zwitterion **11** sich dann in **1** umlagern (Mechanismus B). *Yaroslavsky*¹²⁾ schlägt für die Umsetzung von **2** mit Dimethylformamid einen derartigen ionischen Mechanismus vor; die Umlagerung von **11** in **1** würde in der Tatsache eine Stütze finden, daß das Hydroxy-dimethylsulfonium-perchlorat Aromaten elektrophil substituieren kann¹³⁾ (auch die Umsetzung von Acetylendicarbonsäureester mit Tetramethylthioharnstoff¹⁴⁾ ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen). Die Zwischenstufe **10** beim Zerfall von **2** wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren postuliert bzw. diskutiert¹⁵⁻¹⁷⁾; erstmals kinetisch nachgewiesen wurde sie beim Zerfall von **2** in Acetonitril als Lösungsmittel¹¹⁾.

Um zwischen den beiden Mechanismen für die Bildung von **1** (bzw. **3**) entscheiden zu können, haben wir zunächst 2-Diazonio-3,5-dimethyl-benzoat (**12**) hergestellt und mit Dimethylsulfoxid unter denselben Bedingungen wie **2** umgesetzt. Bei Gültigkeit des Arin-Mechanismus müßte man die beiden Betaine **13** und **14** erwarten,



wovon nur **14** mit **12** zu einem Azofarbstoff koppeln könnte. Beim Carbonium-Mechanismus dürfte dagegen nur **13** auftreten; es sollte sich also kein Azofarbstoff bilden. Das Experiment zeigt, daß an Stelle eines Azofarbstoffs ein farbloses, polares Produkt resultiert, das dünnschichtchromatographisch einheitlich ist. Es ist aber fraglich, ob daraus auf den Mechanismus B geschlossen werden kann; allem Anschein nach beeinflussen nämlich die Methylgruppen durch sterische und induktive Effekte die Reaktivität des Arins (*Wotiz* und *Huba*¹⁸⁾ fanden z.B. bei Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak auf 2,4-Dimethyl-chlorbenzol nur 2,4-Dimethyl-anilin als Produkt; die Bildung von 3,5-Dimethyl-anilin konnte allerdings nicht ausgeschlossen werden).

¹¹⁾ R. Gompper, G. Seybold und B. Schmolke, *Angew. Chem.* **80** (1968), im Druck.

¹²⁾ S. Yaroslavsky, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1503.

¹³⁾ K. Hirose und S. Ukai, *J. pharmac. Soc. Japan* [Yakugakuzasshi] **86**, 187 (1966).

¹⁴⁾ E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **100**, 3679 (1967).

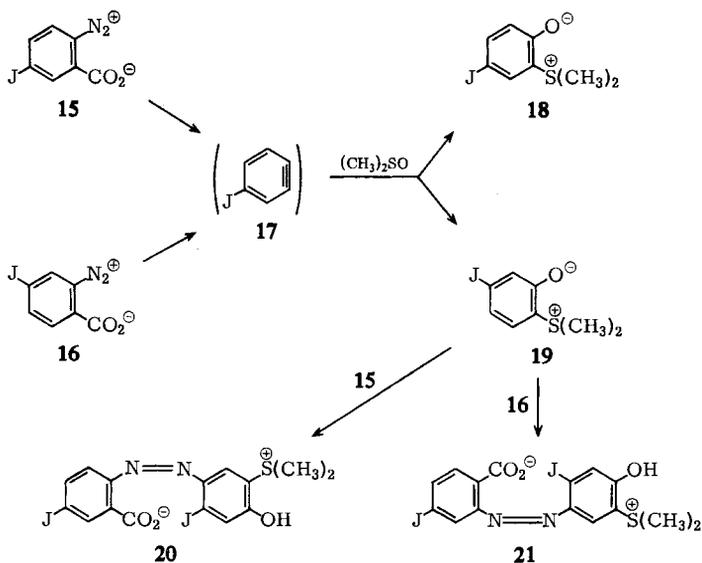
¹⁵⁾ F. M. Beringer und S. J. Huang, *J. org. Chemistry* **29**, 445 (1964).

¹⁶⁾ S. Yaroslavsky, *Chem. and Ind.* **1965**, 765.

¹⁷⁾ Vgl. R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, S. 75, Verlag Chemie, Academic Press 1967.

¹⁸⁾ J. H. Wotiz und F. Huba, *J. org. Chemistry* **24**, 595 (1959).

Eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen haben wir durch Verwendung der beiden isomeren Jodbenzoldiazoniumcarboxylate **15** und **16** herbeiführen können. Die roten Reaktionsgemische, die bei den Umsetzungen von **15** und **16** mit Dimethylsulfoxid anfallen, geben fast identische Dünnschichtchromatogramme, was angesichts der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Azofarbstoffe **20** und **21** verständlich ist. Versetzt man die beiden Gemische jeweils mit Pikrinsäure,



so erhält man chromatographisch einheitliche Pikrate von **18** oder **19** (vermutlich handelt es sich jeweils um das Pikrat von **18**), die in jeder Hinsicht — Mischschmelzprobe, IR-Spektren, Dünnschichtchromatogramm — identisch sind. Das ist nur zu verstehen, wenn man als gemeinsame Zwischenstufe das Arin **17** annimmt.

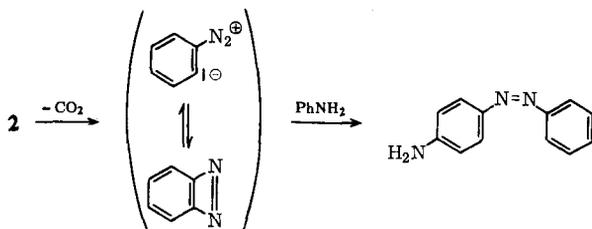
Geht man von der oben erwähnten Tatsache aus, daß sich in Acetonitril die Abspaltung von Stickstoff und Kohlendioxid aus **2** in zwei Stufen vollzieht¹¹⁾, und berücksichtigt man die fast gleichen Lösungsmittelpolaritäten von Acetonitril und Dimethylsulfoxid¹⁹⁾, so gelangt man zu dem Schluß, daß sich die Umsetzung von **2** mit Dimethylsulfoxid nach dem Mechanismus A mit **10** und Benz-in als Zwischenprodukten vollzieht.

Zersetzt man **2** in einem Gemisch aus Furan und Dimethylsulfoxid (Molverhältnis 2,8:1), so isoliert man nur 1,4-Epoxy-1,4-dihydro-naphthalin (**9**). Dimethylsulfoxid ist also ein schlechterer Cycloadditionspartner für Benz-in als Furan.

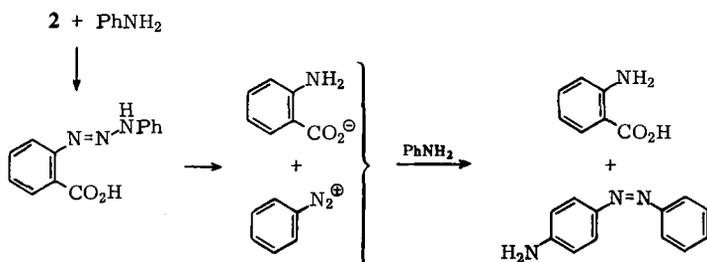
Weitere Versuche

Versuche, **2** mit Diisopropyl-, Dibenzyl- und Diphenylsulfoxid umzusetzen, blieben ergebnislos bzw. führten zu nicht auftrennbaren Reaktionsgemischen. Auch Sulfolan, Triphenylphosphinoxid und *S,S*-Diphenyl-*N-p*-toluolsulfonyl-sulfimid reagierten nicht. Lediglich

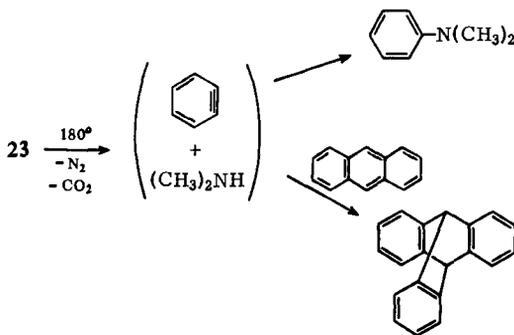
¹⁹⁾ Ch. Reichardt, Angew. Chem. 77, 36 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 29 (1965).



Die Nacharbeitung der Vorschrift ergab, daß die Reaktion praktisch ohne Gasentwicklung abläuft und daß sich außer 58% *p*-Amino-azobenzol noch 22% Anthranilsäure bilden. Damit ist gezeigt, daß es sich zumindest teilweise um eine Umdiazotierung (vgl. l. c. 25–27) handelt:



Aus dem Reaktionsgemisch der Thermolyse (180°) von **23** in Triglyme wurden 5% Dimethylanilin isoliert. Dessen Bildung läßt sich am besten über Benz-in als Zwischenstufe verstehen.



Damit steht in Einklang, daß die Thermolyse von **23** in Gegenwart von Anthracen 4.4% Triptycenen liefert (auch **25** liefert bei der Thermolyse 5% Dimethylanilin; der Bildungsmechanismus ist noch unklar).

²⁵ C. Schraube und M. Fritsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 287 (1896).

²⁶ A. Hantzsch und F. M. Perkin, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1412 (1897).

²⁷ H. Zahn, B. Wollemann und O. Waschka, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **294**, 100 (1953).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet, ebenso den Farbfabriken Bayer AG und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG. Herrn cand. chem. G. Paul danken wir für seine geschickte Mitarbeit bei der Herstellung der Jodbenzoldiazoniumcarboxylate. Der eine von uns (G. S.) dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Dimethyl-[6-hydroxy-3-(2-carboxy-benzolazo)-phenyl]-sulfonium-perchlorat (4): 500 mg *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat (2), bei 0° über P₂O₅ getrocknet, wurden in 10 ccm Dimethylsulfoxid, absolutiert über CaH₂, suspendiert. Aus der nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. entstandenen tiefroten Lösung wurde mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄ der Fa. Merck, Schichtdicke 0.5 cm, Laufmittel Methanol/Chloroform 1:1) eine tiefgelbe Substanz, 2-[4-Hydroxy-3-dimethylsulfonio-benzolazo]-benzoat (3), isoliert, die mit 30proz. Perchlorsäure gelbbraune Blättchen lieferte (umkristallisierbar aus verd. Perchlorsäure); Schmp. 213–215° (Zers.). Ausb. 105 mg (16%).

C₁₅H₁₄N₂O₃S]ClO₄ (402.8) Ber. C 44.62 H 3.75 Cl 8.80 N 6.95
Gef. C 44.36 H 3.62 Cl 9.14 N 6.98

2-[4-Hydroxy-3-methylmercapto-benzolazo]-benzoesäure (5): 500 mg 4 wurden in 20 ccm Pyridin ca. 20 Min. zum Sieden erhitzt. Das Pyridin wurde im Rotationsverdampfer entfernt; der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von wenig Wasser. Aus Acetonitril rotviolette, metallisch glänzende Nadeln; Schmp. 205–207° (zuvor schon langsame Zers.). Ausb. 310 mg.

C₁₄H₁₂N₂O₃S (288.3) Ber. C 58.32 H 4.20 N 9.73 Gef. C 58.26 H 4.27 N 9.71

Reduktion von 5 mit Na-Dithionit; 2-Methylmercapto-*p*-benzochinon (7): Die sodaalkalische Lösung von 8.1 g 5 in 150 ccm Wasser wurde bei 40–50° mit 15 g Na₂S₂O₄·2H₂O, gelöst in wenig Wasser, versetzt. Die Lösung entfärbte sich, und es schied sich 2.4 g schmutziggelbes Produkt, 4-Amino-2-methylmercapto-phenol (6) an der Oberfläche ab. Im Filtrat wurde Anthranilsäure dünnschichtchromatographisch nachgewiesen.

Die Reinigung von 6 durch Hochvakuumsublimation gelang, wie die Elementaranalyse zeigte, nur unvollständig. 100 mg sublimiertes Produkt wurden deshalb nach l. c.²⁸⁾ mit 2 ccm Wasser, 600 mg FeCl₃ und 3 Tropfen 2*n* HCl vereinigt und das gebildete tiefrote 2-Methylmercapto-*p*-benzochinon sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Nach zweimaliger Vakuumsublimation tiefrote Nadelchen; Schmp. und Misch-Schmp. 145–146° (Lit.⁸⁾; 148°). Ausb. 60 mg.

Dimethyl-[*o*-hydroxy-phenyl]-sulfonium-jodid (8): 42 g *o*-Methylmercapto-phenol²⁹⁾ (hergestellt aus *o*-Methylmercapto-anilin³⁰⁾) wurden mit 42.6 g Methyljodid 6 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach Anreiben mit Äther kristallisierte das ölige Produkt (Ausb. 21 g). Reinigung durch dreimaliges Umfällen aus Äthanol/Äther. Farblose Kuben, Schmp. 100–101°.

C₈H₁₁OSJ (281.9) Ber. C 34.09 H 3.95 Gef. C 34.19 H 3.84

²⁸⁾ L. I. Smith, H. H. Hoehn und A. G. Whitney, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1863 (1940).

²⁹⁾ H. S. Holt und E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2335 (1924).

³⁰⁾ K. Brand und O. Stallmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1582 (1921).

Kupplung von **8** mit **2** zu **3** bzw. **4**: 100 mg **8** und 20 mg *KOH* in 5 ccm Wasser wurden unter Umschütteln mit der Lösung von 60 mg **2** in wenig Wasser versetzt. Das Gemisch färbte sich rasch dunkelrot. Nach ca. 1 Stde. konnte mit verd. *Perchlorsäure* ein kristallisiertes *Perchlorat* vom Schmp. 212–215° (*Zers.*) ausgefällt werden, das mit dem Produkt der Umsetzung von **2** mit Dimethylsulfoxid identisch war (Schmp., IR-Spektrum, Dünnschichtchromatogramm). Ausb. 120 mg (80%).

2-Diazonio-3,5-dimethyl-benzoat (**12**): Aus 3,5-Dimethyl-anthranilsäure³¹⁾ nach *Stiles*³²⁾. Es wurden chloridfreie, hochexplosive farblose Nadeln erhalten. IR: 2250, 1645 und 1575/cm.

100 mg **12** wurden durch 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. in 3 ccm *Dimethylsulfoxid* aufgelöst. Das Dünnschichtchromatogramm (Silicagel Merck PF₂₅₄, Laufmittel Methanol) der Reaktionslösung zeigte nur einen intensiven farblosen Fleck; *R_F*-Wert 0.13.

Dimethyl-[5(?) -jod-2-hydroxy-phenyl]-sulfonium-pikrat (**18** · Pikrinsäure)

a) 2.5 g hochexplosives 4-Jod-2-diazonio-benzoat (**16**), hergestellt nach l.c.³⁾ aus 4-Jod-anthranilsäure³³⁾, wurden durch Rühren bei 27° in 40 ccm *Dimethylsulfoxid* gelöst. Die Lösung wurde mit 2.5 g *Pikrinsäure* in 20 ccm Methanol und dann mit 80 ccm Wasser versetzt. Im Kühlschrank waren nach 1 Tag 1.6 g orangefarbene Kristalle ausgefallen. Aus Dioxan Schmp. 175–177° (zuvor schwache *Zers.* und etwas Sublimation).

C₈H₁₀JOS[C₆H₂N₃O₇] (509.2) Ber. C 33.03 H 2.36 N 8.25 Gef. C 33.40 H 2.63 N 7.90

b) 5-Jod-2-diazonio-benzoat (**15**), hergestellt nach l.c.³⁾ aus 5-Jod-2-amino-benzoesäure³⁴⁾, wurde wie unter a) umgesetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen der mit *Pikrinsäure* versetzten Reaktionslösung im Kühlschrank hatte sich ein kristalliner Niederschlag gebildet, bestehend aus *Pikrinsäure* und einem *Pikrat*, das durch Umkristallisieren aus Dioxan in reiner Form erhalten wurde. Schmp. 173–176°, nach Mischschmelzprobe, IR-Spektrum und Dünnschichtchromatogramm mit dem unter a) beschriebenen *Pikrat* identisch.

Zersetzung von 2 in Furan/Dimethylsulfoxid: 1.2 g **2** wurden mit 38 g *Furan* und 16 g *Dimethylsulfoxid* (Molverhältnis 2.8 : 1) 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch, in dem sich dünnschichtchromatographisch kein Azofarbstoff nachweisen ließ, wurde nach Eingießen in Wasser mit Äther extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers wurden 0.8 g eines gelblichen Öls (*1,4-Epoxy-1,4-dihydro-naphthalin* (**9**)) erhalten, die nach l.c.^{34a)} zu 650 mg (57%) *α-Naphthol* umgelagert wurden. Nach Eindampfen der wäbr. Phase verblieben 300 mg harziger Rückstand.

Umsetzung von o-Phenyljodonio-benzoat mit Dimethylsulfoxid: 5 g *o-Phenyljodonio-benzoat* wurden in 15 ccm *Dimethylsulfoxid* 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Erkalten kristallisierten 3 g *o-Phenyljodonio-benzoat* wieder aus. Das Filtrat wurde in 200 ccm Wasser gegossen, das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Phase mit 10 ccm einer gesätt. wäbr. NaHCO₃-Lösung durchgeschüttelt und die Hydrogencarbonatlösung dann mit HCl angesäuert. Es schieden sich farblose Kristalle aus. Aus Methanol/Wasser 1 : 1 farblose Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. mit *o-Methylmercapto-benzoesäure* 167–170° (Lit.³⁵⁾: 168–169°). Ausb. 220 mg (20%).

31) H. L. Wheeler und R. Hoffmann, Amer. chem. J. **44**, 117 (1910).

32) M. Stiles, R. G. Miller und U. Burckhardt, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1792 (1963).

33) H. L. Wheeler und C. D. Johns, Amer. chem. J. **44**, 441 (1910).

34) V. H. Wallingsfeld und P. H. Krüger, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 349, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957. ^{34a)} G. Wittig und R. W. Hoffmann, Chem. Ber. **95**, 2725 (1962).

35) R. Wegscheider und A. Joachimowitz, Mh. Chem. **35**, 1053 (1914).

Umsetzung von *Diphenylsulfoxid* mit *o*-Fluor-brombenzol/Mg: 1.4 g Mg-Späne wurden unter N₂ mit wenigen ccm einer Lösung von 8.75 g *o*-Fluor-brombenzol in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran zusammengebracht. Nach dem Anspringen der Reaktion wurden der Rest der Lösung und die Lösung von 6 g *Diphenylsulfoxid* in 30 ccm Tetrahydrofuran gleichzeitig zuge tropft und dann 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. 400 mg Mg blieben unumgesetzt; die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, mit HBr angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Das nach Abdestillieren des Benzols verbliebene Öl wurde bei 1 Torr fraktioniert destilliert: Bis 100° ging ein farbloses Öl über, das gaschromatographisch als *Diphenylsulfid* identifiziert wurde. Ausb. 600 mg (13%).

Der Destillationsrückstand wurde an Al₂O₃ mit Chloroform chromatographiert. Als 1. Fraktion wurden 250 mg (5.3%) *Triphenylen* in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 188–190° (Lit.³⁶): 189–191° isoliert. Die 2. Fraktion, 1.5 g, bildete ein zähes Öl.

Die nach dem Ausschütteln mit Benzol erhaltene wäbr. Phase wurde mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. In dem nach Verdampfen des Chloroforms verbliebenen geringen Rückstand ließen sich mit der sehr empfindlichen Methode von *Potratz und Rosen*²¹⁾ *Triarylsulfoniumsalze* durch die Bildung eines blauen, in Chloroform löslichen Co-Komplexes nachweisen.

1.1-Dimethyl-3-[*o*-carboxy-phenyl]-triazen (23)

a) 5.0 g **2** wurden mit 5 g *Schwefligsäure-bis-dimethylamid* (**22**) in 20 ccm Methylenchlorid 20 Min. bei Raumtemp. gerührt (Auflösung unter schwacher Erwärmung). Nach Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand auf Zusatz von wenig Wasser. Ausb. 2.9 g (50%). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan farblose verfilzte Nadeln, Schmp. 119–120° (Lit.²³): 124–126°.

C₉H₁₁N₃O₂ (193.2) Ber. C 56.01 H 5.75 N 21.77 Gef. C 55.98 H 5.80 N 21.48

b) Das durch Diazotieren von 2.74 g *Anthranilsäure* nach I.c.³⁾ erhaltene **2** wurde in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran suspendiert und in die Suspension *Dimethylamin*, getrocknet über KOH, eingeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden 3.3 g (85%) farblose Kristalle erhalten, die nach Umkristallisieren aus Benzol identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt waren.

1.1-Dimethyl-3-[*p*-carboxy-phenyl]-triazen (**25**): 2.74 g *p*-Amino-benzoesäure wurden in 30 ccm absol. Äthanol mit 2 ccm konz. *Salzsäure* und 5 ccm *Isoamylnitrit* diazotiert. Das gebildete *Diazoniumsalz* wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und in die Suspension in 30 ccm Methylenchlorid unter Rühren trockenes *Dimethylamin* eingeleitet. Nach 30 Min. zog man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab; der kristalline Rückstand wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert. Schwach elfenbeinfarbene Nadeln, Schmp. 178–180° (Zers.). Ausb. 2.8 g.

C₉H₁₁N₃O₂ (193.2) Ber. C 56.01 H 5.75 N 21.77 Gef. C 56.19 H 5.97 N 21.76

Reaktion von 2 mit Anilin: 1.3 g **2** lösten sich in 20 ccm frisch dest. *Anilin* beim Stehenlassen über Nacht ohne merkliche Gasentwicklung auf. Die Hauptmenge des überschüssigen Anilins wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert, der ölige tiefrote Rückstand in Methylenchlorid gelöst, die Lösung mehrfach mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, die wäbr. alkalische Phase mit Essigsäure angesäuert und die Lösung dann bis auf wenige ccm eingedampft. Dabei kristallisierte *Anthranilsäure* in Form langer Nadeln aus. Ausb. 264 mg (22%).

³⁶) G. Wittig und E. Krauss, Chem. Ber. **91**, 895 (1958).

Die Methylenchloridlösung wurde eingedampft und der Rückstand mit verd. Salzsäure versetzt. Es bildeten sich schwarzviolette Kristalle von *p*-Amino-azobenzol-hydrochlorid, Schmp. 230° (Zers.) (Lit.³⁷): 240°, Zers.). Ausb. 1.2 g (58 %).

Thermolyse von 23: 580 mg **23** wurden 3 Stdn. in 3 ccm Triglyme unter Rückfluß erhitzt und das Gemisch dann i. Hochvak. destilliert. Laut gaschromatographischer Analyse bestanden die 2.24 g Destillat ausschließlich aus *Dimethylanilin* (5%) und Triglyme.

Thermolyse von 23 in Gegenwart von Anthracen: 580 mg **23** wurden mit 2.7 g *Anthracen* in 6 ccm Triglyme 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung und Abtrennung des gebildeten *Triptycens* erfolgten nach *Wittig* und *Hoffmann*^{34a}). Ausb. 60 mg (4.4%), Schmp. 150 bis 152° (Lit.^{34a}): 150–153°).

³⁷) *W. Staedel* und *H. Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1954 (1886).