

isoliert und identifiziert. Das Ergebnis der Untersuchungen lässt sich in folgende 3 Punkte zusammenfassen:

- a) Die endständige Aminogruppe des Monoazofarbstoffes ist äusserst labil gebunden und wird in wässriger Lösung schon bei 20° glatt gegen Hydroxyl ausgetauscht. Die Azo- und Äthoxylgruppen bleiben bei Behandlung mit Säure und Alkali intakt.
- b) Der Disazokörper wird in saurer und alkalischer Lösung bei 75° zersetzt. In beiden Fällen tritt die Spaltung der Molekel an der sekundären Azogruppe ein. Primärer Azorest und Äthoxylgruppe bleiben zum grossen Teil erhalten. Der Abbau erfolgt unter Abspaltung von Stickstoff und Rückbildung der Endkomponente über die Stufe des Monoazofarbstoffes der beiden ersten Komponenten, wobei an Stelle der 1-ständigen Aminogruppe wie unter a) ebenfalls Hydroxyl tritt.
- c) Unterhalb 60° ist keine wesentliche Zersetzung zu beobachten. Bei Temperaturen über 75° erfolgt diese auch in Gegenwart von Essigsäure, Ammoniak und organischen Basen wie Pyridin.

4. Es wurde für die Abbaureaktion eine Gleichung aufgestellt und diese durch das Experiment bestätigt. Die Zersetzung wird durch eine Hydrolyse eingeleitet und ist in ihrem Verlauf ein Analogiefall zum bekannten Abbau der Carbazone von Ketonen zum Kohlenwasserstoff (Methode *Wolff-Kishner*). Der Disazofarbstoff dieser Konfiguration verhält sich demnach wie ein leicht verseifbares Carbazon.

5. Diese Untersuchungen wurden unter Änderung der Substituenten auf eine Anzahl weiterer Mono- und Disazofarbstoffe ausgedehnt und damit die strukturellen Bedingungen für die hydrolytischen Eigenschaften solcher Farbstoffe weitgehend geklärt.

6. Es wurden Verfahren zur Herstellung von 1-Amino-2-methoxy-naphthalin und 2,4-Naphtholsulfonsäure ausgearbeitet.

Zürich, Organ.-Techn. Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule.

82. Austauschversuche mit Acetyl-d₃-Verbindungen

von H. Erlenmeyer und H. Schenkel.

(4. V. 38.)

In einer vorangegangenen Arbeit¹⁾ haben wir mit Acetyl-d₃-Verbindungen Austauschversuche unternommen in der Absicht, den Austausch von ganzen Acetyl-Gruppen in einer entsprechenden Weise zu untersuchen, wie dies mit Hilfe von Deuterium bereits bei zahlreichen Wasserstoffverbindungen geschehen ist.

Wir konnten nachweisen, dass zwischen den Acetyl-Gruppen des Acet-d₃-anilids und dem Acetessigester kein Austausch stattfindet. In der weiteren Verfolgung dieses Problems fanden wir nunmehr einen solchen Acetyl-Austausch zwischen Acetylchlorid und Acet-d₃-anilid.

¹⁾ H. Erlenmeyer, H. Süllmann und H. Schenkel, *Helv.* **21**, 401 (1938).

1,7 g Acet-d₃-anilid und 2,2 g Acetylchlorid (Molverhältnis 1 : 2), in einem Reagenzglas eingeschmolzen, wurden 2 Stunden in einem Ölbad auf 140° erwärmt. Nach dem Öffnen wurde Acetylchlorid durch Destillation aus dem System entfernt und zur Reinigung einer zweiten Destillation unterworfen. Die Isotopenanalyse¹⁾ des reinen Produktes ergab:

0,1489 g Subst. gaben 0,00837 g D₂O; x = 0,44
entsprechend der Formel CH_{2,56}D_{0,44}·COCl.

Die Verteilung der im Acet-d₃-anilid eingeführten Acetyl-d₃-Gruppen auf Acetylchlorid und Acetanilid ergibt sich aus folgender Berechnung. Das benutzte Acet-d₃-anilid, aus einer Essigsäure-d₄ und Anilin hergestellt, hat auf Grund der Isotopenanalyse folgende Formel:

0,1549 g Subst. gaben 0,03047 g D₂O; x = 2,71
entsprechend der Formel CH_{0,26}D_{2,71}·CO·NH·C₆H₅.

Vor dem Austausch: 1,7 g Acet-d_{2,71}-anilid mit 0,0341 Gramm-
atomen Deuterium.

Nach dem Austausch: 2,2 g Acetyl-d_{0,41}-chlorid mit 0,0123
Grammatomen Deuterium und entsprechend ein Acetanilid mit
0,0218 Grammatomen Deuterium.

Daraus ergibt sich die Verteilung

$$\frac{\text{CD}_3\text{CO im Acetanilid}}{\text{CD}_3\text{CO im Acetylchlorid}} = 1,77$$

Im Prinzip entspricht dieser Austausch dem von *A. Pictet*²⁾
angegebenen Reaktionstypus, z. B.



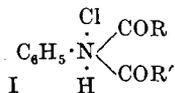
Pictet formuliert seine Befunde mit den Worten:

„Behandelt man bei einer Temperatur von 140—150° das Säurederivat eines Amins mit dem Chlorid einer kohlenstoffreicheren Säure, so verdrängt das kohlenstoffreichere Radikal immer das kohlenstoffärmere“.

Es zeigt sich nun auf Grund des mitgeteilten Versuches, dass ein Austausch auch stattfindet, wenn die Acylgruppen chemisch identisch sind.

Bei den Reaktionen von *Pictet* und auch bei unserem Versuch konnte weder ein Auftreten von Salzsäure noch die Bildung von Diacyl-aniliden festgestellt werden³⁾.

A. Pictet deutet den Reaktionsmechanismus durch Annahme einer Ammoniumverbindung (I) als Zwischenprodukt.



¹⁾ *H. Erlenmeyer* und *H. Gürtner*, *Helv.* **19**, 129 (1936). Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn *H. M. Weber* für die Ausführung der Analysen danken.

²⁾ *B.* **23**, 3011 (1890).

³⁾ Diacetyl-anilid bildet sich nach *P. Kay*, *B.* **26**, 2353 (1893), unter Chlorwasserstoffentwicklung erst bei Temperaturen über 180°.

Bei einem weiteren Versuch interessierte uns die Frage, ob die durch blosses Erwärmen zu erzielende Umwandlung von 2-[Benz-aminophenyl]-acetat in 2-[Acet-aminophenyl]-benzoat:



in Gegenwart von Acet-d₃-anilid mit einem Acetylaustausch verbunden ist.

Die Darstellung des 2-[Benz-aminophenyl]-acetats und die Anordnung des Umlagerungsversuches erfolgte nach den Angaben von *F. Bell*¹⁾, nur dass in unserem Ansatz noch Acet-d₃-anilid zugegen war. Die Aufarbeitung eines Kontrollversuches ergab, dass durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol Acetanilid sich quantitativ abtrennen lässt.

Im eigentlichen Versuch wurden 1 g 2-[Benz-aminophenyl]-acetat und 1 g Acet-d₃-anilid eingeschmolzen und 2 Stunden auf 148° erwärmt. Das Produkt wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, die frei von Acetanilid waren und deren Gehalt an 2-[Acet-aminophenyl]-benzoat in Übereinstimmung mit den Angaben von *F. Bell* durch Schmelzpunkte (Fraktion I: Smp. 127—129° und Fraktion II: Smp. 105°) und auch durch Mischschmelzpunkte zu erkennen war.

Die beiden Fraktionen zeigten bei der Isotopenanalyse keinen messbaren Gehalt an Deuterium, woraus folgt, dass unter den gewählten Umlagerungsbedingungen kein Acetylaustausch stattfindet.

Eine Erörterung des Reaktionsmechanismus der in vorliegender Mitteilung untersuchten Umsetzungen wollen wir erst nach weiteren Messungen versuchen. Formal lässt sich ein Solvosystem²⁾ mit Essigsäure als „Stammlösungsmittel“ an Stelle von Wasser definieren. Bezeichnen wir die Acetylgruppe mit Ac, so wäre in den Wasserstoffverbindungen stets H durch Ac zu ersetzen und es würden sich entsprechen HOH → AcOH; HCl → AcCl; HNHR → AcNHR.

Ein Austausch zwischen Acetylchlorid und Acetanilid würde demnach mit einem Wasserstoffaustausch zwischen Salzsäure und Anilin korrespondieren.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ Soc. 1931, 2963, 2966.

²⁾ *L. F. Audrieth*, Z. physikal. Ch. [A] 165, 323 (1933).