

Das Stickoxyd wurde theils in der Atmosphäre über dem Aether als Stickstoffdioxyd durch intensive Blaufärbung von Jodkaliumpapier, theils in der Form von salpetriger Säure, an das Krystallammoniak des Silber-salzes gebunden, vorgefunden. Man extrahirte zu diesem Zweck das abfiltrirte Jodsilber mit Wasser und konnte darin eine erhebliche Menge von Ammoniumnitrit mit voller Sicherheit nachweisen. Andeutungen für die Entstehung von Nitrosyljodid NOJ fanden sich nicht.

227. Heinrich Wieland und Siegfried Bloch: Zur Diazotirung des Dibenzoylmethans.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. d. königl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

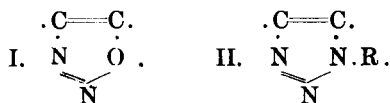
(Eingegangen am 26. März 1906.)

Unter den Einwirkungsproducten von gasförmiger salpetriger Säure auf Dibenzoylmethan erhielten wir neben der Bisnitrosoverbindung und dem Diphenyltriketon¹⁾ eine Verbindung, in der die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch 2 Stickstoffatome ersetzt waren und die wir

als Dibenzoyl-diazomethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, beschrieben²⁾.



Wir erwähnten in unserer vorläufigen Mittheilung die Passivität der Verbindung gegen Jod und ihre relativ geringe Empfindlichkeit gegen Säuren, hielten aber dieses abweichende Verhalten bei der geschützten Stellung der Diazogruppe mit der angenommenen Constitution für vereinbar, namentlich deshalb, weil der Körper mit Anilin in der für echte Diazokörper charakteristischen Weise reagierte; es entstand unter Verlust des Stickstoffs Anilinodibenzoylmethan. Diese Reaction stellte unsere Verbindung in einen scharfen Gegensatz zu den von L. Wolff³⁾ entdeckten Diazoanhydriden der Form (I), die allgemein mit Basen $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{R}$ unter Bildung von Triazolen (II) reagiren. Als wir nun aber



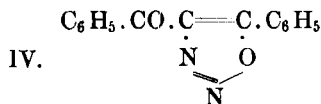
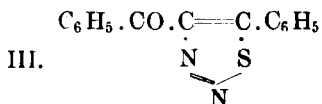
die Reactionen der Diazoanhydride der Reihe nach auf unsere Verbindung übertrugen, erhielten wir mit Schwefelwasserstoff ein Product, das nur aus einem Vertreter dieser Klasse entstehen kann, ein Thio-biazol von der Constitution (III). Damit war erwiesen, dass der als

¹⁾ Diese Berichte 37, 1524 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 2524 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. 325, 129 [1902].

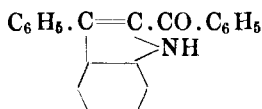
Dibenzoyldiazomethan beschriebenen Verbindung die Constitution des isomeren Diazoanhydrids (IV) zukommt, womit auch ihr passives



Verhalten gegen Jod und Mineralsäuren besser übereinstimmt. Das abweichende Verhalten gegen Anilin ist dann vielleicht einer primär erfolgenden Isomerisation zum echten Diazokörper zuzuschreiben.

Auffallend bleibt immerhin, dass bei der heftigen Reaction mit Anilin die Kette des Dibenzoylmethans intact bleibt, während Ammoniak und Alkalien schon in der Kälte einen Benzoylrest davon ablösen. So erhält man aus dem Diazoanhydrid mit Ammoniak neben Benzoësäure das von Angeli¹⁾ entdeckte Diazoacetophenon (Schmp. 49—50°), während alkoholisches Kali, neben auskrystallisirendem Benzoat, eine blutrothe Lösung erzeugt, wahrscheinlich unter Bildung einer Bisdiazoverbindung²⁾; die freie Säure, die nicht näher untersucht wurde, lässt sich mit Kohlensäure in gelben Flocken ausfällen. Analoge Spaltungserscheinungen hat L. Wolff beim Benzoylaceton diazoanhydrid beobachtet.

Die andersartige Wirkung des Anilins nöthigte uns daher, die Constitution des Anilinderivats exact zu beweisen, indem wir einmal das Nitrosanin darstellten und zum andern durch Erhitzen mit salzsaurem Anilin ein substituirtes Indol daraus darstellten:



Diese Reaction ist für aromatische α -Anilinoketone charakteristisch. Beim Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin wurde in der That Wasser abgespalten und aus der dunkelbraunen Schmelze ein Product isolirt, das zwar nicht zur Analyse gebracht werden konnte, aber mit aller Deutlichkeit das typische Kennzeichen substituirtes Indole³⁾, intensive Blaugrünfärbung mit concentrirter Schwefelsäure und Nitrit, zeigte⁴⁾.

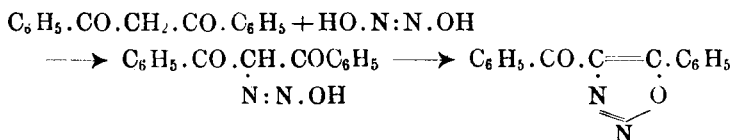
¹⁾ Diese Berichte 26, 1715 [1893].

²⁾ Vergl. Hantzsch u. Silberrad, diese Berichte 33, 58 [1900].

³⁾ Japp u. Murray, diese Berichte 26, 2640 [1893].

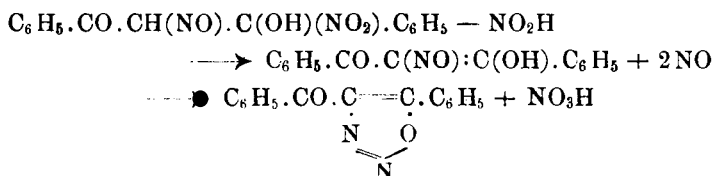
⁴⁾ Ueber die Schwierigkeit der Reinigung solcher Indolschmelzen vergl. A. Bischler, diese Berichte 25, 2873 [1892], diese Berichte 26, 1340 [1893].

In unserer letzten Abhandlung stellten wir Erörterungen über die Bildung der Diazoverbindung aus Dibenzoylmethan und salpetriger Säure an und erwähnten auch die Möglichkeit, sie möchte aus einer Condensation mit intermediär auftretender untersalpetriger Säure entstanden sein:



Die Versuche, die wir anstellten, um untersalpetrige Säure mit sogen. beweglichen Methylengruppen zu condensiren, gaben indessen bis jetzt kein positives Resultat. Aus den Gemischen, in denen ausser Dibenzoylmethan Benzoylacetone, Acetessigester, Phenyl-dihydroresorcin, Phloroglucin in Anwendung kamen — als Condensationsmittel wurden alkoholisches Kali, Piperidin und Chlorzink versucht — wurden stets die unveränderten Verbindungen wieder isolirt.

Es erscheint uns darum am wahrscheinlichsten, dass wir es bei der Bildung des Diazokörpers mit der Einwirkung von Stickoxyd — das ja aus der Dissociation von salpetriger Säure stets vorhanden ist — auf primär entstehendes Nitroso-enol zu thun haben¹⁾.

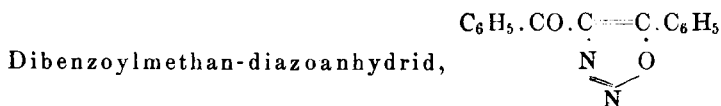


In gleicher Weise hat Jaeger²⁾ Nitrosophenol in Diazophenol und Bamberger³⁾ Nitrosobenzol in Diazobenzol verwandelt. Die Unmöglichkeit, Isonitrosodibenzoylmethan zum Nitroso-enol zu isomerisiren⁴⁾, lässt leider einen scharfen, experimentellen Beweis für die versuchte Erklärung nicht zu.

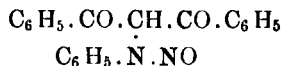
¹⁾ Vergl. die citirte Arbeit diese Berichte 37, 1528 [1904].

²⁾ Diese Berichte 8, 894 [1875]. ³⁾ Diese Berichte 30, 508 [1897].

⁴⁾ Beziehungen dieser Art scheinen übrigens bei der Einwirkung von Alkalien aufzutreten: Isonitrosodibenzoylmethan verwandelt sich beim Eintragen in 20 proc. Natronlauge in tief dunkelrothe Tröpfchen einer Natrium-Verbindung, die nach ganz kurzer Zeit in das normale hellgelbe, feste Natriumsalz übergehen.



Die Darstellung der Verbindung geschah in der beschriebenen Weise; durch genaues Einhalten der gegebenen Bedingungen liess sich die Ausbeute auf ca. 30 pCt vom angewandten Dibenzoylmethan bringen. Bei der Ueberführung in Anilino-dibenzoylmethan muss Sorge getragen werden, dass bei der heftig einsetzenden Reaction die Substanz nicht hinausgeschleudert wird. Das Nitrosamin:

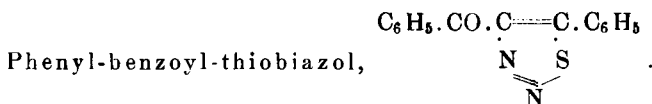


erhält man durch Einleiten nitroser Gase in die alkoholische Suspension bei 0°. Wenn alles gelöst ist, giesst man auf Eis und schüttelt die krystallinisch abgeschiedene gelbe Substanz zur Reinigung einige Male mit Wasser durch. Sdp. 92° unter heftiger Zersetzung.

0.1069 g Subst.: 8.4 ccm N (19.5°, 722 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. N 8.14. Gef. N 8.55.

Ausser in Gasolin und Wasser überall spielend löslich. Giebt die Liebermann'sche Reaction.



In die alkoholische Lösung von 1 g Diazoanhydrid und 0.5 g Ammoniumsulfid leitet man ca. 1 Stunde lang einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom ein, lässt einige Stunden stehen und bringt den auskrystallisirten Körper durch Wasserzusatz vollends zur Abscheidung. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er farblose, glänzende Schüppchen vom Schmp. 90—91°. Ausbeute quantitativ.

0.1192 g Subst.: 0.2964 g CO_2 , 0.0424 g H_2O . — 0.1005 g Subst.: 10.2 ccm N (21.5°, 720 mm). — 0.1534 g Subst.: 0.1303 g BaSO_4 ,

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{S}$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53, S 12.03.

Gef. » 67.82, » 3.95, » 10.90, » 11.68.

Die feste Substanz färbt sich am Licht sofort violett, während sie in Lösung nicht verändert wird; erst nach ganztägiger Bestrahlung ist sie unter Veränderung gelb geworden. Substanzmangel hat vorerst die genauere Untersuchung verhindert.